ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

111. BAND, 5./6. HEFT

MIT 28 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 25. August 1924

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Das Gitter der Oxalsäure.

Von

H. Hoffmann und H. Mark.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 24.)

Einleitung.

Durch Aufnahme mehrerer Drehdiagramme[1]) um die verschiedenen Richtungen eines Kristalls und durch Diskussion sämtlicher Interferenzpunkte der entstehenden Bilder kann man das experimentelle Material, welches als Ausgangspunkt für die strukturtheoretischen Überlegungen dient, so häufen, dass eine einwandfreie Elementarkörper- und Raumgruppenbestimmung auch bei niedrig symmetrischen Kristallen möglich erscheint. Wir haben daher an zwei möglichst einfachen organischen Verbindungen — der wasserfreien und wässerigen Oxalsäure — eine derartige Röntgenuntersuchung durchgeführt, um mit Hilfe ihres Ergebnisses die Symmetrie der Molekeln und ihrer Valenzfelder im Kristall studieren zu können. Es war auch zu erwarten, durch den Vergleich der beiden Strukturen etwas über die Rolle des Kristallwassers in diesem speziellen Falle zu erfahren.

I. Einige Zusätze zu der verwendeten Methode.

Die verwendete Methode wurde bereits an verschiedenen Stellen[2]) soweit geschildert, dass ein Eingehen darauf überflüssig erscheint. Es

[1]) Vgl. Polanyi, Schiebold und Weissenberg, Zeitschr. f. Physik **24**, 39 (1924).

[2]) M. Polanyi und Weissenberg, Zeitschr. f. Physik **10**, 41 (1922). H. Mark und Weissenberg, Zeitschr. f. Physik **16**, 1 (1923). H. W. Gonell und Mark, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 181 (1923).

seien daher nur einige kleine Zusätze gemacht, welche sich hauptsächlich auf die Verbesserung der Vermessungsmöglichkeiten und auf die Diskussion häufig vorkommender Fehler beziehen.

Für die exakte Auswertung von Filmen oder Platten ist es stets am günstigsten, die Abstände möglichst scharfer Linien vermessen zu können. Für die Schichtlinienvermessung wäre es also am besten, Diagramme von der Form des in Fig. 1a abgebildeten zu haben, während für die Vermessung der Interferenzen auf den einzelnen Schichtlinien Bilder von der Art der Fig. 1b am günstigsten sind. Man kann diese beiden Typen leicht dadurch erreichen, dass man der Blende eine entsprechende Form (horizontaler bzw. vertikaler Schlitz) gibt. Dadurch, dass man bei jedem Bild nur auf die Verringerung einer Dimension des Interferenzfleckes Wert legt, kann man die Blenden verkürzen und an Expositionszeit sparen.

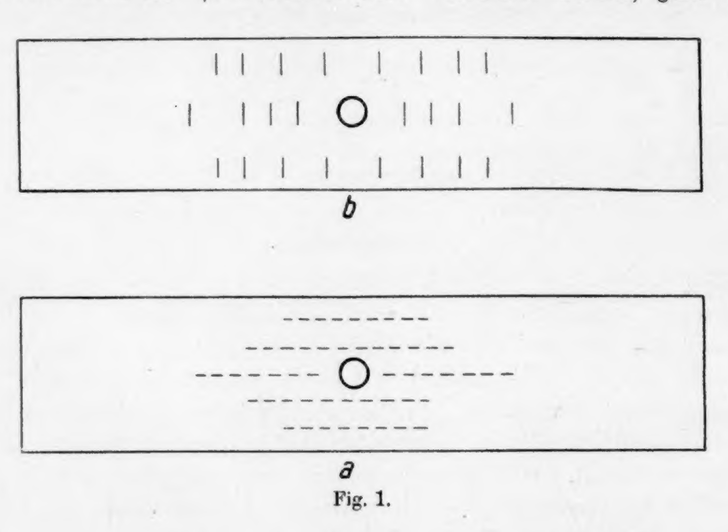


Fig. 1.

Als Fehlerquellen seien diskutiert:

1. Abweichung der Drehachse von der kristallographischen Richtung.

Bei der Kleinheit der verwendeten Kristalle weicht die kristallographische Richtung, um die gedreht werden sollte, oft um ein Geringes von der Drehachse ab. Als Folge tritt eine Verschiebung (Aufspaltung) der Interferenzpunkte auf dem zugehörigen Debye-Scherrer-Kreis auf. Diese Verschiebung kann charakterisiert werden durch den Winkel μ, den der Interferenzstrahl mit der Drehachse bildet. Ebenen, die bei

exakter Einstellung auf die gleiche Schichtlinie hin reflektieren würden, haben jetzt verschiedene μ-Werte.

Bezeichnet man die kristallographischen Indizes der tatsächlich eingestellten Drehachse mit $[r, s, t]$, die (im allgemeinen irrationalen) Indizes der Normalen einer Netzebene mit $[u, v, w]$, so ist der Winkel zwischen den beiden Geraden ϱ im rhombischen System gegeben durch

$$\cos\varrho = \frac{a^2\cdot u\cdot r + b^2\cdot v\cdot s + c^2\cdot w\cdot t}{\sqrt{a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2}\ \sqrt{a^2r^2 + b^2s^2 + c^2t^2}}\,.$$

Die Indizes der Netzebenennormalen $[u, v, w]$ berechnen sich im rhombischen System aus den Achsen a, b und c und den Indizes der Netzebenen (h, k, l) nach:

$$u : v : w = \frac{h}{a^2} : \frac{k}{b^2} : \frac{l}{c^2}\,.$$

Es ist

$$\cos\mu = 2\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}\cdot\cos\varrho,$$

also ist

$$\cos\mu = 2\sin\frac{\vartheta}{2}\,\frac{a^2ur + b^2vs + c^2wt}{\sqrt{a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2}\ \sqrt{a^2r^2 + b^2s^2 + c^2t^2}}$$

Hat man z. B. bei dem Drehdiagramm um die b-Achse der wasserfreien Oxalsäure ($a = 6{\cdot}46$; $b = 7{\cdot}79$; $c = 6{\cdot}02$ Å) statt [010] die Richtung [1, 50, 3] als Drehachse eingestellt, was einer Abweichung von 2° 45′ entspricht, so ergeben sich statt $\mu = 90°$

für	(200)	(004)	(202)	(20$\bar{2}$)
	89° 32′	87° 17′	88° 10′	89° 6′
	($\bar{2}$00)	(00$\bar{4}$)	(20$\bar{2}$)	($\bar{2}$02)
	90° 27′	92° 43′	91° 50′	90° 54′

2. Exzentrische Justierung des Kristalls.

Wenn der Kristall exzentrisch zur Drehachse angebracht ist, ändert sich für jeden Interferenzfleck der Kameraradius in folgender Weise: Ist in Fig. 2a D die Drehachse, die von dem zylindrischen Film umgeben ist, ist ferner G der Schwerpunkt des Kristalls, so ist DG die „Exzentrizität e“. DE sei der reflektierte Strahl (wenn $\mu = 90°$) oder seine Projektion auf die Äquatorebene (wenn $\mu < 90°$). DE ist gleich dem Filmradius r. Wird der Winkel zwischen dem reflektierten Strahl und der Exzentrizität mit ε bezeichnet, so ist

$$DF = \varDelta r = e\cdot\cos\varepsilon.$$

Bezeichnet man mit s den Abstand des Interferenzfleckes auf dem ausgebreiteten Film von der horizontalen Mittellinie, mit t den Abstand von der vertikalen Mittellinie, so gilt:

$$s = r \operatorname{cotg} \mu \qquad t = 2 r \pi \frac{\alpha}{360}$$

$$\Delta s = \Delta r \operatorname{cotg} \mu \qquad \Delta t = 2 \pi \frac{\alpha}{360} \cdot \Delta r$$

$$\frac{\Delta s}{\Delta r} = \frac{s}{r} \qquad \frac{\Delta t}{\Delta r} = \frac{t}{r} \, .$$

Fig. 2a.

Fig. 2b.

μ ist der Winkel zwischen Drehachse und reflektiertem Strahl, α der Winkelabstand des reflektierten Strahles von der Nullmeridianebene.

3. Abweichung der Drehachse von der Achse des Filmzylinders.

Hierdurch ändert sich ebenfalls der Filmradius, hängt aber gesetzmässig nur von α ab. Ist in Fig. 2b D' die exzentrische Drehachse, dann werden offenbar die Interferenzen, die in Richtung $\overrightarrow{DD'}$ liegen, näher aneinander zu liegen kommen, als sie normalerweise sollten; in Richtung $\overrightarrow{D'D}$ werden sie weiter auseinander liegen. Wenn mit η der Winkel zwischen der Exzentrizität DD' und dem Primärstrahl S bezeichnet wird, ist

$$\Delta r = DD' \cos (\eta - \alpha).$$

Die Interferenzen liegen nicht mehr exakt symmetrisch zum Nullmeridian. Die Schichtlinien nähern sich in der Richtung der Exzentrizität, sie vergrössern ihren Abstand in der entgegengesetzten Richtung.

4. Abweichung der Filmkrümmung vom Zylindermantel.

Fast die gleiche Wirkung hat es, wenn der Film bei der Aufnahme nicht zylindrisch gekrümmt ist. Der Äquator bleibt auch hier gerade, die Schichtlinien zeigen gewisse Krümmungen, die sich mit der Ordnung der Schichtlinie verstärken.

II. Das Gitter der wasserfreien rhombischen Oxalsäure.

a) Bestimmung der Kanten des Elementarkörpers; Indizierung der Diagramme.

Die wasserfreie rhombische Oxalsäure kristallisiert[1]) rhombisch bipyramidal mit dem Achsenverhältnis 0·830 : 1 : 0·768; geeignete Kristalle wurden auf folgendem Wege erhalten.

Die wasserhaltige Oxalsäure wurde im Trockenschrank erhitzt, dabei schmilzt sie bei etwa 100° im eigenen Kristallwasser und wird späterhin wieder fest. Gleichzeitig sublimiert die entwässerte Oxalsäure zum Teil in prächtigen Nadeln; sie wurde in roter rauchender Salpetersäure gelöst, und diese Lösung bei 60° gesättigt. Ein grosses Wasserbad sorgte für langsame Abkühlung. Innerhalb 24 Stunden schieden sich gut ausgebildete Kristalle aus. Dass die untersuchten Kristalle tatsächlich wasserfreie Oxalsäure waren, wird bewiesen 1. durch das Ausgangsmaterial und den Weg zur Herstellung; 2. durch die Kristallform, die genau den Angaben in der chemischen Kristallographie von P. v. Groth entsprach; 3. durch Mikroanalyse.

Diese ergab:

	Einwage in mg	CO_2 in mg	H_2O in mg
I	4·930	4·885	1·235
II	5·550	5·510	1·435

	C gef. in %	C ber. in %	H gef. in %	H ber. in %
I	27·03	26·7	2·80	2·22
II	27·08	26·7	2·89	2·22

[1]) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. III, 136.

Es wurden zunächst drei Drehdiagramme um die kristallographischen Achsen angefertigt, um die Identitätsabstände in diesen Richtungen nach der Polanyischen Gleichung zu gewinnen:

Tabelle 1.
Drehdiagramm um die a-Achse. $2r = 57{\cdot}3$ mm.

n	$2s$	$90-\mu$	$J_{[100]} = a$
1	14·2	13° 58′	6·39
2	30·6	28° 9′	6·53
		Mittel:	$a = 6{\cdot}46$ Å

Tabelle 2.
Drehdiagramm um die b-Achse. $2r = 57{\cdot}3$ mm.

n	$2s$	$90-\mu$	$J_{[010]} = b$
1	11·6	11° 28′	7·75
2	24·4	23° 6′	7·85
3	42·2	36° 25′	7·78
		Mittel:	$b = 7{\cdot}79$ Å

Tabelle 3.
Drehdiagramm um die c-Achse. $2r = 57{\cdot}3$ mm.

n	$2s$	$90-\mu$	$J_{[001]} = c$
1	15·0	14° 48′	6·03
2	33·8	30° 45′	6·02
		Mittel:	$c = 6{\cdot}02$ Å

Das röntgenographische Achsenverhältnis ist demnach $a:b:c = 0{\cdot}829:1:0{\cdot}773$ und stimmt mit dem goniometrisch festgestellten hinlänglich überein.

Die Dichte der wasserfreien Oxalsäure[1]) beträgt 1·900. Daraus errechnet sich n die Zahl der Molekeln im Elementarkörper

$$n = \frac{6{\cdot}46 \cdot 7{\cdot}79 \cdot 6{\cdot}02 \cdot 1{\cdot}900 \cdot 0{\cdot}606}{90}.$$

[1]) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. III, 136.

Man findet $n = 3{\cdot}88$. Im Elementarkörper befinden sich demnach

$$4 \text{ Moleküle } \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \quad \text{das heisst}$$

$$\begin{matrix} 8 & C\text{-Atome} \\ 16 & O\text{- „} \\ 8 & H\text{- „} \end{matrix}$$

Die allgemeine quadratische Form des rhombischen Systems spezialisiert sich für die wasserfreie Oxalsäure zu

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0142\, h^2 + 0{\cdot}0098\, k^2 + 0{\cdot}0164\, l^2.$$

Mit Hilfe dieser Form wurden die Diagramme indiziert; in den folgenden Tabellen bedeuten t, ϑ die aus der Vermessung gefundenen Werte; Int. die Intensität des zugehörigen Punktes (wobei s. st. sehr stark, st. stark, m. mittel, sw. schwach, s. sw. sehr schwach bedeutet);

hkl die Indizes der Netzebene, die für die Interferenz verantwortlich gemacht wird;

ϑ_q der Glanzwinkel der Netzebene, wie er sich aus der quadratischen Form errechnet.

Tabelle 4.

S_0 [100]. Schichtlinienbedingung: $h = 0$.

Nr.	ϑ	Int.	*hkl*	ϑ_q
1	22·4	st.	020	22·8
2	28·7	sw.	β-Linie	
3	31·8	st.	012	31·8
4	34·0	m.	β-Linie	
5	37·8	s. st.	022	37·8
			031	37·8
6	42·8	s. sw.	β-Linie	
7	46·4	m.	040	46·6
			032	46·2
			013	46·7
8	56·6	s. sw.	042	56·4
9	62·4	st.	014	62·9
10	66·4	sw.	024	66·6
11	80·4	m.	044	80·7
			015	80·8
12	90·4	s. sw.	054	90·8
13	100·3	s. sw.	006	100·4
14	104·6	s. sw.	026	105·0

Tabelle 5.

S_1 [100]. Schichtlinienbedingung: $h = 1$. $90 - \mu = 13^{\circ} 58'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	*hkl*	ϑ_q
1	18·8	s. st.	23·3	111	23·2
2	27·2	sw.	30·4	121	30·6
3	32·0	m.	34·6	112	34·9
4	38·0	sw.	40·1	131	40·3
5	46·4	s. sw.	48·0	103	47·5
				132	48·4
6	51·8	m.	53·2	123	53·1
7	59·0	s. sw.	60·0	133	60·0
8	63·3	sw.	64·9	114	64·7
9	91·4	m.	91·4	135	91·4
				171	91·2
				163	91·7

Bemerkenswert ist, dass die erste Schichtlinie im allgemeinen sehr viel schwächer auftritt, als die nullte und zweite. Als einzig starker Punkt tritt nur (111) auf.

Tabelle 6.

S_2 [100]. Schichtlinienbedingung: $h = 2$. $90 - \mu = 28^{\circ} 9'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	*hkl*	ϑ_q
1	13·8	s. st.	31·2	201	31·4
2	18·5	st.	33·5	211	33·5
3	23·0	m.	35·9	220	36·1
4	28·1	st.	39·1	221	39·2
5	30·8	st.	40·9	202	40·9
6	33·1	m.	42·4	212	42·6
7	51·8	sw.	57·0	241	57·3
8	54·5	sw.	59·2	223	59·1
9	60·1	sw.	64·2	242	63·7
10	66·6	sw.	69·7	214	70·0
11	70·9	sw.	73·3	224	73·5
12	85·1	s. sw.	85·5	253	84·2
13	97·1	s. sw.	98·0	254	97·4
				263	96·6
				235	96·3

Tabelle 7.

S_0 [010]. Schichtlinienbedingung: $k = 0$.

Nr.	ϑ	Int.	*hkl*	ϑ_q
1	27·3	st.	200	27·6
2	31·4	s. st.	201	31·4
3	36·8	sw.	β-Linie	
4	41·0	s. st.	202	41·0
5	56·0	s. sw.	400	56·9
6	59·0	s. sw.	401	59·1
7	61·4	sw.	004	61·6
8	65·4	m.	402	65·5
9	75·6	m.	403	75·5
			501	75·0
10	85·8	s. sw.	205	86·2
11	100·0	s. sw.	006	100·3
12	107·0	s. sw.	206	107·1

Tabelle 8.

S_1 [010]. Schichtlinienbedingung: $k = 1$. $90 - \mu = 11^\circ\, 28'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	*hkl*	ϑ_q
1	20·0	s. st.	22·9	111	23·1
2	29·7	m.	31·7	012	31·8
3	32·9	m.	34·7	112	34·8
4	41·0	m.	42·3	212	42·6
5	44·7	s. sw.	45·9	311	46·2
6	52·2	s. sw.	53·1	312	53·6
7	58·0	sw.	58·8	410	58.3
8	62·0	sw.	62·7	014	62·9
9	69·4	s. sw.	70·0	214	70·0

Tabelle 9.

S_2 [010]. Schichtlinienbeziehung: $k = 2$. $90 - \mu = 23^\circ\, 6'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	*hkl*	ϑ_q
1	13·8	s. sw.	26·7	120	26·8
				021	27·2
2	20·5	sw.	30·9	121	30·6
3	27·8	st.	35·9	220	36·1
4	30·6	st.	38·0	022	37·8
5	32·6	st.	39·4	221	39·2
6	43·0	sw.	47·9	222	47·5
7	49·5	m.	53·5	123	53·2
8	56·5	sw.	59·7	223	59·0
9	59·0	sw.	61·9	420	62·1
10	61·4	sw.	64·1	421	64·3
11	71·8	s. sw.	74·2	224	73·6

Tabelle 10.

S_0 [001]. Schichtlinienbedingung: $l = 0$.

Nr.	$2t$	Int.	*hkl*	ϑ_q
1	22·5	st.	020	22·8
2	27·5	s. st.	200	27·6
3	32·5	sw.	β-Linie	
4	36·5	s. st.	220	36·1
5	42·5	sw.	β-Linie	
6	46·5	st.	040	46·7
7	48·2	sw.	320	48·2
8	55.1	sw.	240	55·1
9	62·5	m.	420	62·1
10	69·5	s. sw.	β-Linie	
11	77·5	m.	520	77·7
12	79·5	sw.	260	79·6
13	87·5	s. sw.	360	87·7
			070	87·7
			450	86·8
14	91·1	s. sw.	540	91·3
			600	91·3
15	107·0	s. sw.	180	106·4
16	112·0	s. sw.	280	111·6

Tabelle 11.

S_1 [001]. Schichtlinienbedingung: $l = 1$. $90 - \mu = 14^\circ\ 48'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	*hkl*	ϑ_q
1	17·5	s. st.	22·8	111	23·1
2	28·0	s. st.	31·3	201	31·3
3	36·8	s. st.	39·2	221	39·2
4	44·4	sw.	46·4	311	46·2
5	56·3	m.	57·6	331	57·6
				241	57·0
6	58·0	m.	59·4	401	59·1
7	62·6	m.	63·8	421	64·3
8	66·6	s. sw.	67·4	341	66·6
				251	68·7
9	75·6	s. sw.	76·0	511	76·2
10	80·3	s. sw.	80·6	261	81·5
11	87·4	s. sw.	87·5	451	88·7
12	89·3	s. sw.	89·3	361	89·6
13	91·9	s. sw.	92·0	171	91·2
14	97·0	s. sw.	97·1	621	97·7
15	101·0	s. sw.	100·9	461	101·2

Tabelle 12.

S_2 [001]. Schichtlinienbedingung: $l = 2$. $90 - \mu = 30^\circ\ 45'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	hkl	ϑ_q
1	8·0	s. st.	31·9	012	31·9
				102	32·9
2	16·6	m.	34·8	112	34·8
3	22·5	s. st.	37·5	022	37·8
4	29·0	st.	41·2	202	40·9
5	30·5	m.	42·3	212	42·6
6	38·0	sw.	47·4	222	47·5
7	45·4	sw.	53·0	312	53·3
8	49·6	s. sw.	56·2	042	56·3
9	58·0	m.	63·2	242	63·8
10	61·0	sw.	65·2	402	65·6
11	70·0	sw.	72·8	342	72·5
12	76·0	sw.	78·0	432	76·2
13	79·0	sw.	80·5	062	80·6
				502	80·8
14	91·2	s. sw.	91·2	532	91·0
15	100·0	sw.	100·7	272	101·8

Tabelle 13.

S_3 [001]. Schichtlinienbedingung: $l = 3$.

Nr.	$2t$	s	Int.	$90 - \mu$	ϑ	hkl
1a	14·5	34·0	m.	49° 50′	51·3	123
1b	27·0	29·0	m.	45° 20′	51·2	123
2	32·0	34·0	m.	49° 50′	56·8	223

Zur Kontrolle der Richtigkeit der Abmessungen des Elementarkörpers und zur Prüfung der Primitivität wurden noch Drehaufnahmen um [110] und [011] gemacht, deren Vermessung in den Tabellen 14 bis 23 wiedergegeben ist.

Tabelle 14.

Drehdiagramm um [011]. $2r = 72·8$.

n	$2s$	$90 - \mu$	$J_{[011]}$
1	11·0	8° 40′	10·20
2	24·6	18° 30′	9·72
3	40·0	28° 50′	9·60
4	56·0	37° 30′	10·10

im Mittel 9·9 Å.

Die Identitätsperiode in Richtung [011] berechnet sich aus $\sqrt{b^2 + c^2}$ zu 9·84 Å.

Das Diagramm um [011] ist unterexponiert; es sind nur die allerstärksten Punkte vorhanden.

Tabelle 15.

S_0 [011]. Schichtlinienbedingung: $k + l = 0$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	hkl	ϑ_q
1	29·8	st.	23·4	111	23·2
2	36·0	st.	28·2	200	27·6
3	48·2	st.	37·8	022	37.8

Tabelle 16.

S_1 [011]. Schichtlinienbedingung: $k + l = \pm 1$. $90 - \mu = 8^\circ 40'$.

Nr.	$2t$	Int.	α	ϑ	hkl	ϑ_q
1	39·0	st.	30·6	31·5	201	31·4
					012	31·9
2	49·0	st.	38·3	39·4	221	39·2

Tabelle 17.

S_2 [011]. Schichtlinienbedingung: $k + l = \pm 2$. $90 - \mu = 18^\circ 30'$.

Nr.	$2t$	Int.	α	ϑ	hkl	ϑ_q
1	18·5	st.	14·6	23·0	020	22·8
					111	23·2
2	41·0	m.	32·1	36·1	220	36·1
3	47·2	st.	36·9	40·5	202	41·0
					131	40·4

Tabelle 18.

S_3 [011]. Schichtlinienbedingung: $k + l = \pm 3$. $90 - \mu = 28^\circ 50'$.

Nr.	$2t$	Int.	α	ϑ	hkl	ϑ_q
1	18·0	m.	14·3	32·0	012	31·9
2	27·0	sw.	21·2	35·2	112	34·8
3	36·5	m.	28·6	39·7	221	39·2
4	42·5	sw.	33·5	43·1	212	42·6

Auf der vierten Schichtlinie ist nur ein Interferenzpunkt vorhanden. Dieser stammt von der Ebene (222).

Tabelle 19.

Drehdiagramm um [110]. $2r = 57{\cdot}3$ mm.

n	$2s$	$90 - \mu$	$J_{[110]}$
1	8·8	8° 40′	10·13
2	18·4	17° 50′	10·05
3	29·0	26° 50′	10·20
4	44·4	37° 35′	10·09

im Mittel 10·1 Å.

Die Indentitätsperiode in Richtung [110] berechnet sich aus $\sqrt{a^2 + b^2}$ zu 10·12 Å.

Tabelle 20.

S_0 [110]. Schichtlinienbedingung: $h + k = 0$.

Nr.	ϑ	Int.	hkl	ϑ_q
1	23·0	st.	111	23·2
2	30·0	s. sw.	002	29·8
3	35·0	st.	112	34·9
			220	36·1
4	39·5	st.	221	39·2
5	59·5	m.	223	59·2
6	61·5	m.	004	61·5
7	73·5	sw.	224	73·5
			333	73·0
8	78·5	s. sw.	441	78·5
9	84·5	sw.	442	84·2

Tabelle 21.

S_1 [110]. Schichtlinienbedingung: $h + k = \pm 1$. $90 - u = 8^\circ 40'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	hkl	ϑ_q
1	27·8	sw.	29·1	210	29·8
2	31·4	st.	32·2	012	31·8
3	·			102	32·9
3	42·0		42·8	212	42·6
4	48·0	sw.	48·7	320	48·3
5	53·5	s. sw.	53·9	123	53·3
6	62·2	sw.	62·4	014	62·8
7	70·0	m.	70·2	214	70·0
		sw.		431	70·3

Tabelle 22.

S_2 [110]. Schichtlinienbedingung: $h + k = \pm 2$. $90 - \mu = 17^{\circ}\ 50'$.

Nr.	2 *t*	Int.	ϑ	*hkl*	ϑ_q
1	14·0	st.	22·6	020	22·8
2				111	23·2
2	22·0	st.	28·2	200	27·6
3	26·4	st.	31·5	201	31·3
4	30·4	sw.	35·0	112	34·9
5	33·5	m.	37·5	022	37·8
				130	37·2
6	37·5	st.	41·2	202	40·9
7	51·5	m.	53·7	203	53·8
8	53·5	m.	55·3	240	55·0
9	60·0	m.	61·6	420	62·1
10	62·0	m.	63·7	242	63·8

Tabelle 23.

S_3 [110]. Schichtlinienbedingung: $h + k = \pm 3$. $90 - \mu = 26^{\circ}\ 50'$.

Nr.	2 *t*	Int.	ϑ	*hkl*	ϑ_q
1	14·8	m.	30·6	121	30·6
2	20·8	st.	33·6	211	33·5
3	34·0	m.	42·4	212	42·6
4	48·0	m.	53·3	123	53·3
5	56·5	sw.	60·5	411	60·5

In den mitgeteilten Tabellen finden sich einige Interferenzflecke, die von verschiedenen Ebenen herrühren können. Um diese Vieldeutigkeiten zu beseitigen, ist eine Kritik notwendig, die darauf beruht, dass eine Netzebene auf allen Diagrammen mit annähernd der gleichen relativen Intensität auftreten muss, wofern sie überhaupt in reflexionsfähige Lage kommt. Nur wenn eine Interferenz an der Grenze der Sichtbarkeit liegt, ist sie mitunter auf einem anderen Diagramm nicht wiederzufinden, was durch verschiedene Belichtungszeit, verschiedenes photographisches Material und dergleichen erklärt werden kann. Auch theoretisch ist die erwähnte Annahme unter gewissen Voraussetzungen begründet. Die Schwärzung des Films ist bei kleinen Beträgen der eingestrahlten Energie proportional. Die eingestrahlte Energie ist $E = I \cdot t$, worin I die Intensität des abgebeugten Strahles und t die Zeit bedeutet, während welcher eine bestimmte Ebene (*hkl*) bei der Drehung sich in reflexionsfähiger Lage befindet. Die Intensität des abgebeugten Strahles hängt von verschiedenen Faktoren ab, die für eine bestimmte Ebene (*hkl*) gleich bleiben: Intensität des Primär-

strahles, Strukturfaktor, Debye-Faktor, Lorentz-Faktor. Die Bohrsche Absorption ist bei organischen Kristallen sehr gering, so dass sie vernachlässigt werden kann. Die Zeit t ist nun abhängig von der Anzahl gleichwertiger Ebenen $\{hkl\}$, die zu demselben Interferenzfleck beitragen. Dieser Häufigkeitsfaktor tritt auch bei Debye-Scherrer-Aufnahmen auf, nur dass er dort durch die ungeordnete Lagerung, hier durch die Drehung hervorgerufen wird. Ferner besteht noch ein Unterschied gegenüber dem Häufigkeitsfaktor einer Debye-Scherrer-Aufnahme. Er hängt bei einer Drehaufnahme nicht nur von der Art einer Fläche ab, sondern auch von der als Drehachse gewählten kristallographischen Richtung. Dreht man z. B. im rhombischen System um [100], so reflektieren alle 4 Ebenen $\{111\}$: (111) $(11\bar{1})$ $(1\bar{1}\bar{1})$ $(1\bar{1}1)$ auf die erste Schichtlinie an die gleiche Stelle, d. h. der Häufigkeitsfaktor beträgt 4. Bei einer Drehung um die Flächendiagonale [011] dagegen, reflektieren (111) und $(1\bar{1}\bar{1})$ auf die zweite Schichtlinie, $(1\bar{1}1)$ und $(11\bar{1})$ auf die nullte Schichtlinie, d. h. der Häufigkeitsfaktor beträgt 2.

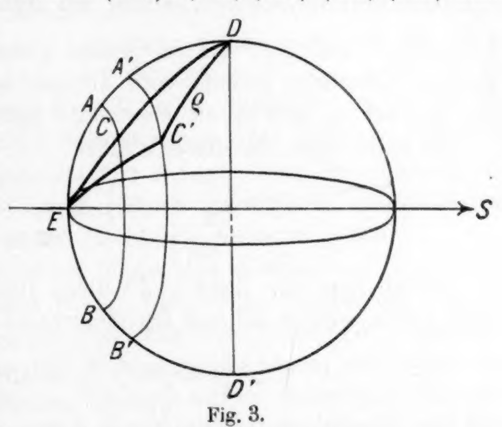


Fig. 3.

Ausser dem Flächenhäufigkeitsfaktor wirkt noch ein anderer Umstand auf die Zeit ein, die eine bestimmte Ebene unter dem Reflexionswinkel steht. Es ist der Primärstrahl ein Strahlenbündel, dessen Divergenz etwa 1° bis 2° beträgt. Infolgedessen hat der Reflexionskreis[1]) eine gewisse Breite. Je nach dem Winkel ϱ (Abstand der Netzebenennormale von der Drechachse) wird die Netzebenennormale einen grösseren oder geringeren Bruchteil einer Umdrehung darin verweilen.

Der Reflexionskreis habe die Breite $2\Delta\vartheta$. Die Reflexion beginnt, wenn die Netzebenennormale den Reflexionskreis

$$90 - \frac{\vartheta}{2} + \Delta\vartheta$$

schneidet, sie endet, wenn sie den Kreis

$$90 - \frac{\vartheta}{2} - \Delta\vartheta$$

[1]) Vgl. M. Polanyi und K. Weissenberg, Zeitschr. f. Physik **7**, 149 (1921).

schneidet. In Fig. 3 sind die obwaltenden geometrischen Verhältnisse dargestellt. Es bedeutet darin:

S Primärstrahl,

DD' Drehachse,

AB Reflexionskreis $\left(90 - \frac{\vartheta}{2} - \Delta\vartheta\right)$,

$A'B'$ Reflexionskreis $\left(90 - \frac{\vartheta}{2} + \Delta\vartheta\right)$,

$\sphericalangle ADC = \varkappa_2$,

$\sphericalangle ADC' = \varkappa_1$,

$CD = C'D = \varrho$.

Die Reflexionszeit τ beträgt am Äquator $\frac{T}{360} 2\Delta\vartheta$, wenn T die Umlaufszeit und $2\Delta\vartheta$ die in Graden gemessene Breite des Reflexionskreises bedeutet. Abseits vom Äquator ist $2\Delta\vartheta$ durch die Differenz der Winkel $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ zu ersetzen. Aus den Dreiecken CDE bzw. $C'DE$ findet man für diese Winkel

$$\cos \varkappa_1 = \frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} - \Delta\vartheta\right)}{\sin \varrho}; \quad \cos \varkappa_2 = \frac{\sin\left(\frac{\vartheta}{2} + \Delta\vartheta\right)}{\sin \varrho}.$$

Führt man für $2\Delta\vartheta = 2^\circ$ diese Rechnung z. B. für die Ebene (022) durch, welche auf dem Drehdiagramm um die a-Achse am Äquator

$$\left(\varrho = 90^\circ, \frac{\vartheta}{2} = 18^\circ\, 50'\right)$$

auf dem Drehdiagramm um die b-Achse auf der zweiten Schichtlinie auftritt, so erhält man für das Verhältnis

$$\frac{2\Delta\vartheta}{\varkappa_1 - \varkappa_2}$$

annähernd den Wert 4 : 5. Daraus sieht man, dass bei dieser Ebene der oben durchgeführte Intensitätsvergleich der Reflexion auf verschiedenen Diagrammen auch theoretisch berechtigt. In derselben Weise lässt sich diese Berechtigung auch bei den anderen fraglichen Ebenen nachweisen.

Hierdurch lässt sich der grösste Teil der Vieldeutigkeiten beseitigen. Zum Beispiel kommen für Nr. 5 auch S_0 [100] die Ebenen (022) und (031) in Frage. (022) wird ferner gefunden auf S_2 [010], S_2 [001], S_0 [011], S_2 [110], immer in annähernd der gleichen Stärke.

(031) dagegen fehlt sowohl auf S_1 [001] als auch S_2 [011] und S_3 [110]. Der Interferenzfleck wird also durch (022) hervorgerufen. Beseitigt

man in ähnlicher Weise alle Vieldeutigkeiten, so ergibt sich folgende Statistik aller beobachteten Reflexionen, die zum Zweck der Raumgruppenbestimmung in besonderer Weise angeordnet ist. Die erste Spalte gibt die Indizes *hkl*, die zweite die geschätzte Intensität bzw. den Vermerk, dass keine Interferenz beobachtet ist, die dritte gibt die Anzahl der gleichwertigen Flächen, die zur Reflexion beigetragen haben (siehe Tabelle 24).

b) Bestimmung der Raumgruppe.

Auf Grund der kristallographischen Untersuchungen ist festgestellt, dass die wasserfreie Oxalsäure der bipyramidalen (holoedrischen) Klasse des rhombischen Systems angehört. Diese Klasse ist charakterisiert durch drei aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenenscharen und ferner durch drei Scharen digonaler Achsen, die auf den Symmetrieebenen senkrecht stehen. Ihr Symbol ist V_h. Je nachdem ob der Elementarkörper einfach-, doppelt- oder vierfach-primitiv, ob die Symmetrieebenen gewöhnliche Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen, ob die digonalen Achsen gewöhnliche Achsen oder Schraubenachsen sind, je nachdem werden 28 Raumgruppen dieser Klasse unterschieden. Von diesen lassen sich zunächst 12 ausschliessen.

Allseitig flächenzentriert kann der Elementarkörper der wasserfreien Oxalsäure nicht sein. Die beiden Diagramme um die Flächendiagonalen sprechen dagegen. Die Identitätsperiode ergab sich entsprechend $\sqrt{b^2+c^2}$ bzw. $\sqrt{a^2+b^2}$, während sie bei Flächenzentrierung nur die Hälfte dieser Strecke betragen dürfte. Ausserdem sprechen gegen eine Zentrierung der a-b-Ebene die auftretenden Bipyramiden: (121), (123), (211), (212), (214), (341), (342), (431), (432), (253), (452), (272); gegen eine Zentrierung der b-c-Ebene die Bipyramiden: (112), (114), (123), (132), (212), (214), (221), (223), (241), (312), (341), (421), (432), (441), (261), (361), (621), (461), (532), (272). Es wäre weiter möglich, dass nur die a-c-Ebene zentriert wäre. Dagegen sprechen die Interferenzen von (112), (114), (132), (211), (221), (223), (241), (312), (342), (411), (421), (441), (253), (261), (451), (621), (461), (532). Das Fehlen einer Raumzentrierung wird bewiesen durch die Interferenzen (111), (113), (124), (133), (212), (214), (221), (223), (241), (311), (331), (333), (342), (421), (432), (441), (511), (261), (171), (621), (461), (272). Als einzige Möglichkeit bleibt somit der einfach-primitive Elementarkörper zurück, weil von diesem keine systematischen Auslöschungen in den Bipyramiden gefordert werden. Von den 28 Raumgruppen der rhombischen Bipyramidenklasse kommen also noch die

Tabelle 24.

hkl	Int.	Anz.
100	fehlt	
200	st.	1
	s. st.	1
	st.	1
	st.	1
300	fehlt	
400	s. sw.	1
010	fehlt	
020	st.	1
	st.	1
	st.	1
030	fehlt	
040	m.	1
	st.	1
001	fehlt	
002	s. sw.	1
003	fehlt	
004	sw.	1
	m.	1
005	fehlt	
006	s. sw.	1
011	fehlt	
012	st.	2
	m.	2
	s. st.	2
	st.	1
	st.	2
013	fehlt	
014	st.	2
	sw.	2
	m.	2
021	fehlt	
022	s. st.	2
	st.	2
	s. st.	2
	st.	1
	m.	2
023	fehlt	
024	sw.	2
025	fehlt	
026	s. sw.	2
101	fehlt	
102	„	
103	„	
104	„	
105	„	
106	„	
201	s. st.	2
	s. st.	2
	s. st.	2
	st.	2
	st.	2
202	st.	2
	s. st.	2
	st.	2
	st.	2
	st.	2
203	m.	2
204	fehlt	
205	s. sw.	2
206	s. sw.	2
110	fehlt	
120	sw.	2
130	fehlt	
140	„	
150	„	
160	„	
170	„	
180	sw.	2
031	fehlt	
032	„	
033	„	
034	„	
041	fehlt	
042	s. sw.	2
	s. sw.	2
043	fehlt	2
044	m.	2
051	fehlt	
052	„	
053	„	
054	s. sw.	2
061	fehlt	
062	sw.	2
301	fehlt	
302	„	
303	„	
304	„	
401	s. sw.	2
	m.	2
402	m.	2
	sw.	2
403	m.	2
404	fehlt	

Tabelle 24 (Fortsetzung).

hkl	Int.	Anz.
501	fehlt	
502	„	
503	„	
410	fehlt	
420	sw.	2
	m.	2
	m.	1
430	fehlt	
440	„	
450	„	
460	sw.	2
210	fehlt	
220	m.	2
	st.	2
	s. st.	2
	st.	1
230	fehlt	
240	sw.	2
	m.	1
250	fehlt	
260	sw.	2
270	fehlt	
280	sw.	2
111	s. st.	4
	s. st.	4
	s. st.	4
	st.	2
	st.	2
	st.	2
112	m.	4
	m.	4
	m.	4
	sw.	2
	st.	2
	m.	2
113	fehlt	
114	sw.	4
211	st.	4
	st.	2
212	m.	4
	m.	4
	m.	4
	sw.	2
	m.	2
213	fehlt	
214	sw.	4
	sw.	2
221	st.	4
	st.	4
	s. st.	4
	st.	2
	st.	2
222	sw.	4
	sw.	4
	m.	2
223	sw.	4
	sw.	4
	m.	4
	m.	2
224	sw.	4
	s. sw.	4
	sw.	2
510	fehlt	
520	sw.	2
530	fehlt	
540	„	
310	fehlt	
320	sw.	2
	s. sw.	1
330	fehlt	
340	„	
350	„	
360	sw.	2
121	sw.	4
	sw.	4
	m.	2
122	sw.	4
123	m.	4
	m.	4
	m.	4
	sw.	2
124	fehlt	
131	sw.	4
132	s. sw.	4
133	s. sw.	4
141	fehlt	
142	„	
311	s. sw.	4
	sw.	4
312	s. sw.	4
	sw.	4
	sw.	2
313	fehlt	
314	?	
321	fehlt	
322	„	

Tabelle 24. (Fortsetzung.)

hkl	Int.	Anz.
323	fehlt	
324	„	
331	m.	4
332	fehlt	
333	sw.	2
334	fehlt	
341	s. sw.	4
342	sw.	4
343	?	
344	?	
231	fehlt	
232	„	
233	„	
234	„	
241	sw.	4
	m.	4
242	sw.	4
	m.	4
	m.	2
243	?	
244	?	
511	s. sw.	4
261	s. sw.	4
451	s. sw.	4
361	s. sw.	4
171	s. sw.	4
621	s. sw.	4
461	s. sw.	4
531	s. sw.	4
272	s. sw.	4
253	s. sw.	4
411	sw.	2
412	fehlt	
413	?	
414	?	
421	sw.	4
	m.	4
422	fehlt	
423	?	
424	?	
431	sw.	2
432	sw.	4
441	s. sw.	2
442	sw.	2

ersten 16: V_h^1 bis V_h^{16} in Frage. Diese 16 Gruppen unterscheiden sich nur noch durch die Art der Symmetrieelemente, ob gewöhnliche Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen, ob gewöhnliche Achsen oder Schraubenachsen. Jede dieser 16 Kombinationen erfordert gewisse systematische Auslöschungen in den Prismen und Pinakoiden[1]).

Die Systematik der geforderten Auslöschungen ist folgende: Die Pinakoide haben entweder normale Röntgenperiode oder treten nur in den geraden Ordnungen auf. Die Prismen sind entweder normal oder es gilt für sie die Summenbedingung, dass nämlich die Summe der Indizes gerade sein muss, oder die Indizesbedingung, dass nämlich ein bestimmter Index gerade sein muss.

Eine strenge Entscheidung über die Zugehörigkeit der wasserfreien Oxalsäure zu einer bestimmten Raumgruppe ist zunächst nur negativ dann zu treffen, wenn eine Interferenz sicher nachgewiesen ist, die in der betreffenden Raumgruppe nicht auftreten darf.

---

1) Vgl. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums 1919.

Auf Grund der Pinakoide ist hiernach keine sichere Entscheidung zu treffen, denn wie Tabelle 24 zeigt, treten alle Pinakoide nur in gerader Ordnung auf.

Bei den Prismen ist zunächst festzustellen, dass die Summenbedingung für keine Prismenzone gilt. Denn es finden sich die Ebenen

(012)	(201)	(120)
(014)	(203)	(320)
(054)	(205)	(360)
	(401)	(520)
		(540).

Damit sind alle Raumgruppen, die eine Summenbedingung erfordern, für die wasserfreie Oxalsäure ausgeschlossen. Es sind dies V_h^2, V_h^4, V_h^6, V_h^7, V_h^{10}, V_h^{12}, V_h^{13}, V_h^{14} und V_h^{16}. Von den übrigbleibenden Raumgruppen lassen sich noch V_h^3, V_h^8 und V_h^9 streng ausschliessen. Die Indizesbedingung trifft bei der wasserfreien Oxalsäure für alle drei Prismenzonen zu. In der Zone $\{0kl\}$ ist stets der Index l gerade, in der Zone $\{h0l\}$ ist es der Index h und in der Zone $\{hk0\}$ der Index k.

V_h^3 verlangt die Summenbedingung für zwei Prismenzonen; es muss aber dann derselbe Index in beiden Zonen gerade sein. Bei der wasserfreien Oxalsäure ist aber der gerade Index in jeder Zone ein anderer.

V_h^8. Nach der Tabelle bei P. Niggli wäre diese Raumgruppe nicht auszuschliessen. Eine Durchrechnung der Raumgruppe ergibt aber folgende Bedingung: Ein Pinakoid ist normal, die beiden anderen treten nur in gerader Ordnung auf; alle drei Prismenzonen fordern die Indizesbedingung, aber in zwei Zonen muss derselbe Index gerade sein. Diese letzte Bedingung wird von der wasserfreien Oxalsäure nicht erfüllt. Es sei z. B. angenommen, dass $(h00)$ das Normalpinakoid ist. Dann bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder muss in den Zonen $hk0$ und $(0kl)$ der Index k gerade sein: Dies ist unmöglich wegen (012), (014), (054); oder in den Zonen $[h0l]$ und $(0kl)$ muss der Index l gerade sein: Dies ist unmöglich wegen (201), (203), (205), (401), (403). Es könnte ferner das Pinakoid $0kl$ normal sein. Dann müsste in $0kl$ und $h0l$ der Index l gerade sein. Dies ist unmöglich wegen (201), (203), (205), (401), (403); oder in $[hk0]$ und $(h0l)$ müsste h gerade sein: Dies ist unmöglich wegen (120), (180), (320), (360), (520). Es könnte endlich das Pinakoid $(00l)$ normal sein, dann müsste in $(h0l)$ und $hk0$ der Index h gerade sein: Dies ist unmöglich

wegen (120), (180), (320), (360), (520); oder es müsste in $(0kl)$ und $(hk0)$ der Index k gerade sein: Dies ist unmöglich wegen (012), (014), (054).

V_h^9. Auch hier lässt sich die Angabe der Tabelle durch eine präzisere ersetzen: In zwei Prismenzonen muss der nicht gemeinsame Index gerade sein, z. B. in der Zone $(0kl)$ der Index k und in der Zone $(h0l)$ der Index h; dem widersprechen (012), (014), (054). Es könnte ferner für $(0kl)$ und $(hk0)$ die Indizesbedingung gelten. Dann müsste in $(0kl)$ der Index l und in $hk0$ der Index h gerade sein; dies ist unmöglich wegen (120), (180), (320), (360), (520). Endlich könnte noch für $(hk0)$ und $(h0l)$ die Indizesbedingung gelten. Dann müsste in $(hk0)$ der Index h und in $h0l$ der Index l gerade sein; dagegen sprechen (201), (203), (205), (401), (403). Mithin ist auch V_h^9 ausgeschlossen.

Bisher hat die Strukturtheorie auf strengem Wege geführt. Das Ergebnis ist, dass für die wasserfreie Oxalsäure die Raumgruppen V_h^1, V_h^5, V_h^{11} und V_h^{15} in Frage kommen. Diese vier Raumgruppen stehen in einem gewissen Zusammenhang, indem jede folgende in der Systematik der Auslöschungen etwas weiter schreitet, bis in V_h^{15} alle die Bedingungen gestellt sind, die von der wasserfreien Oxalsäure erfüllt werden. Es verlangt:

V_h^1 keine systematische Auslöschung;

V_h^5 die Indizesbedingung eines Pinakoids und einer Prismenzone;

V_h^{11} die Indizesbedingung zweier Pinakoide und zweier Prismenzonen;

V_h^{15} endlich die Indizesbedingung aller drei Pinakoide und in allen drei Prismenzonen.

Wenn somit V_h^{15} diejenige Raumgruppe ist, in der die wasserfreie Oxalsäure wahrscheinlich kristallisiert, weil nur dort alle Auslöschungen gefordert werden, die tatsächlich festgestellt sind, so bleibt doch zu untersuchen, ob dieser Wahrscheinlichkeitsschluss nicht noch durch andere Tatsachen gestützt werden kann.

Die hervorstechendste Eigenschaft der Diagramme ist das starke Auftreten von (111) und der zweiten Ordnungen der Pinakoide. Diese beiden Flächenarten müssen daher ganz besonders dicht mit Atomen belegt sein. Gestützt wird diese Ansicht durch die natürliche Wachstumsform der Kristalle, die nur diese beiden Flächenformen zeigt.

Bei der Oxalsäure werden jedenfalls ein C-Atom und zwei O-Atome dicht benachbart sein, so dass man sie in erster Annäherung bezüglich ihrer Fähigkeit, als Beugungszentren zu wirken, in einen einzigen

Punkt zusammenfassen kann. Man hat dann acht solcher Punkte im Elementarkörper. Acht ist aber die Zählichkeit eines Punktes allgemeinster Lage in den Raumgruppen V_h^1, V_h^5, V_h^{11} und V_h^{15}. Stellt man sich nun die Aufgabe, zu untersuchen, in welchem von den vier Raumsystemen ein Punkt allgemeinster Lage der Bedingung entspricht, dass alle Punkte sich auf den vier Ebenen {111} befinden, dann ergibt sich folgendes:

In V_h^1 schrumpft die Zähligkeit der Punktlage auf 1 zusammen. Die Punkte befinden sich in den Eckpunkten des Elementarkörpers. Bei einer solchen Anordnung müssten aber die Pinakoide in erster Ordnung auftreten. Ausserdem müssten sich dann alle vier Moleküle des Elementarkörpers an einem Punkte zusammenballen.

Bei V_h^5 entstehen die beiden Punktlagen $[[0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]]$ und $[[0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}]]$. Es ist also hinsichtlich der Belastung eine Fläche zentriert, ein Pinakoid müsste in erster Ordnung auftreten. Ferner müssten sich zwei Moleküle verhältnismässig dicht zusammenstellen.

Bei V_h^{11} und V_h^{15} ist allseitig flächenkonzentrierte Anordnung möglich. Bei V_h^{11} mit den Koordinaten

$$[[\tfrac{1}{4}, 0, \tfrac{1}{4}]] \quad [[\tfrac{3}{4}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{4}]] \quad [[\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{4}]] \quad [[\tfrac{3}{4}, 0, \tfrac{3}{4}]].$$

Bei V_h^{15} fallen die Punktlagen mit den Symmetriezentren zusammen.

Um zwischen V_h^{11} und V_h^{15} zu wählen, kann man die Eigensymmetrie der Molekeln zu Hilfe nehmen. In V_h^{11} ist die Eigensymmetrie C_s, also die einer Spiegelebene. Um dem Oxalsäuremolekül die Symmetrie einer Spiegelebene zu geben, bestehen offenbar zwei Möglichkeiten. Entweder führt die Spiegelebene jedes Molekül der einen Molekülhälfte in das entsprechende der anderen Hälfte über: Diese Annahme ist sehr unwahrscheinlich, denn die stark elektronegativen Sauerstoffatome werden sich möglichst weit voneinander entfernen. Es könnte die Spiegelebene aber noch derart liegen, dass sich jedes Atom in der Spiegelebene befindet, also in sich selbst übergeführt wird. Eine solche Lage würde der Spiegelebene eine Sonderstellung vor allen anderen Flächen des Kristalles geben, weil sich alle Atome auf ihr befinden; die Spiegelebene fällt mit einem Pinakoid zusammen. Ein Pinakoid müsste daher im Röntgendiagramm die allerstärkste Interferenz liefern, und das gleiche Pinakoid müsste in der Wachstumsform vornehmlich auftreten. Keine dieser beiden Folgerungen trifft zu. Die stärkste Interferenz ist {111}, die häufigste Wachstumsform {111}.

Somit bleibt nur V_h^{15} mit der Eigensymmetrie der Molekel C_i (Symmetriezentrum) zurück.

III. Die wasserhaltige Oxalsäure.

Neben der wasserfreien Modifikation der Oxalsäure besteht eine wasserhaltige, die auf ein Molekel $COOH \, . \, COOH$ zwei Molekeln Wasser enthält. Diese wässerige Oxalsäure kristallisiert monoklin-prismatisch. Sie lässt sich leicht aus verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure umkristallisieren. Der Habitus ist je nach dem Lösungsmittel verschieden. Aus Schwefelsäure entstehen kleine, allseitig gleichmässig ausgebildete Kristalle, bei denen vornehmlich die {100}-Flächen ausgebildet sind, entsprechend den Angaben von P. v. Groth. Aus verdünnter Salpetersäure entstehen Täfelchen mit $\{10\bar{1}\}$ als hauptsächlich ausgebildeter Fläche.

Dass die entstandenen Kristalle $COOH{-}COOH \, . \, 2H_2O$ waren, wurde bewiesen

1. durch das Ausgangsmaterial: Oxalsäure „zur Analyse" (Kahlbaum);
2. durch goniometrische Vermessung;
3. durch Elementaranalyse:

	Einwage	CO_2	H_2O
I	5·375	3·800	2·360
II	5·840	4·130	2·610

	C gef. %	C ber. %	H gef. %	H ber. %
I	19·3	19·0	4·92	4·76
II	19·3	19·0	5·00	4·76

Vermessung des Elementarkörpers.

Wie bei der wasserfreien Oxalsäure wurden auch hier zunächst Diagramme um die Achsen hergestellt, um die Identitätsperioden in diesen Richtungen kennen zu lernen. Die Resultate finden sich in den folgenden Tabellen:

Tabelle 25.
Drehdiagramm um die a-Achse.
$2r = 57{\cdot}3$.

n	$2s$	$90 - \mu$	$J_{[100]} = a$
1	15·0	14° 45′	6·05
2	33·5	30° 26′	6·08
3	68·0	50° 2′	6·03

im Mittel $a = 6{\cdot}05$ Å

Tabelle 26.
Drehdiagramm um [010].
$2r = 57{\cdot}3$.

n	$2s$	$90 = \mu$	$J_{[010]} = b$
1	27·2	25° 30′	3·57 Å

Tabelle 27.
Drehdiagramm um [001].
$2r = 57{\cdot}3$.

n	$2s$	$90 - \mu$	$J_{[001]} = c$
1	7·5	7° 27′	11·9 Å
2	15·4	15° 2′	11·9 „
3	24·2	22° 53′	11·9 „
4	34·8	31° 12′	11·9 „

Das Achsenverhältnis ist mithin

$$a : b : c = 1{\cdot}693 : 1 : 3{\cdot}335.$$

Es stimmt mit dem goniometrisch festgestellten 1·6949 : 1 : 3·336 hinlänglich überein.

Die Anzahl der Moleküle berechnet sich aus der Dichte (1·64) und dem Molekulargewicht (126) zu

$$n = 1{\cdot}96 \sim 2{\cdot}0.$$

Der Elementarkörper enthält also

4 C-Atome
12 O-Atome
12 H-Atome.

Zur Kontrolle der Abmessungen des Elementarkörpers dienen zwei Diagramme um die Raumdiagonalen.

Tabelle 28.
Drehdiagramm um [111].
$2r = 57{\cdot}3$.

n	$2s$	$90 - \mu$	$J_{[111]}$
1	7·2	7° 11′	12·33
2	14·8	14° 31′	12·30
3	23·1	22° 0′	12·34
4	32·8	29° 50′	12·38

im Mittel $J_{[111]} = 12{\cdot}34$ Å

Aus den Abmessungen des Elementarkörpers errechnet sich die Raumdiagonale [111] zu 12·28 Å.

Tabelle 29.
Drehdiagramm um $[11\bar{1}]$.
$2r = 57{\cdot}3$.

n	$2s$	$90 - \mu$	$J_{[11\bar{1}]}$
1	5·8	5° 48′	15·21
2	11·8	11° 42′	15·19
3	18·3	17° 48′	15·12
4	25·6	24° 10′	15·05
5	33·5	30° 20′	15·25
6	43·6	37° 20′	15·23

im Mittel $J_{[11\bar{1}]} = 15{\cdot}18$ Å

Für die gleiche Raumdiagonale errechnet sich 15·20 Å.

Da der Winkel zwischen der *a*- und *c*-Achse 106° 12′ beträgt, gilt folgende quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 0{\cdot}01756\, h^2 + 0{\cdot}04652\, k^2 + 0{\cdot}00454\, l^2 + 0{\cdot}00498 \cdot h \cdot l.$$

Allgemein ist zur Indizierung der Diagramme der wasserhaltigen Oxalsäure zu bemerken, dass hier die Vieldeutigkeit eines Interferenzpunktes noch weit grösser ist, als bei der wasserfreien Oxalsäure. Um hier überhaupt zu eindeutigen Resultaten kommen zu können, ist es nötig, eine sehr grosse Anzahl von Ebenen zu indizieren und ausserdem jede Ebene auf mehreren unabhängigen Diagrammen sicher zu stellen. Wir haben daher auf den Diagrammen um die verschiedenen Richtungen sämtliche Interferenzpunkte (etwa 200) indiziert und geben im folgenden eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. Das Diagramm um die *b*-Achse liefert infolge der kurzen Identitätsperiode nur sehr wenige einwandfreie Indizierungen. Besser in dieser Hinsicht ist das Diagramm um die *a*-Achse, sehr gut das um die *c*-Achse. Endgültige Klarheit schaffen erst die Diagramme um die beiden Raumdiagonalen. Es werden im folgenden nicht die Resultate der Vermessungen der einzelnen Diagramme wiedergegeben, sondern nur eine Übersicht, wie sie auch bei der wasserfreien Oxalsäure geliefert wurde.

Aus den auftretenden Ebenen können folgende Schlüsse gezogen werden: der Elementarkörper ist einfach primitiv. Wenn eine Raumzentrierung vorliegen würde, dann müssten alle Ebenen fehlen, deren Indizessumme ungerade ist. Es treten aber auf (111), $(11\bar{1})$, (012), (014), (021), (210), $(11\bar{3})$ usw. Eine Raumzentrierung ist auch deshalb

unmöglich, weil bei den Diagrammen um die Raumdiagonale die Identitätsperiode normal befunden wurde.

Wenn eine Fläche zentriert wäre, müsste für die Indizes der Achsen, die diese Fläche bilden, die Summenbedingung gelten. Es widersprechen also einer Zentrierung der Fläche (100) die Interferenzen von (012), (014), (021), (112), $(11\bar{4})$, (212), (121), (223), (314), $(31\bar{4})$; ebenso einer Zentrierung von (010) die Interferenzen von (112), $(11\bar{4})$, $(21\bar{1})$, $(21\bar{5})$, (124), $(12\bar{4})$, (223), (314), $(31\bar{4})$; endlich einer Zentrierung von (001) die Interferenzen von (210), (320), $(21\bar{1})$, (212), (124), $(12\bar{4})$.

Die monoklin-prismatische Kristallklasse trägt das allgemeine Symbol C_{2h}. Bei einem einfach-primitiven Elementarkörper kommen nur die Raumgruppen C_{2h}^1, C_{2h}^2, C_{2h}^4 und C_{2h}^5 in Frage. An Symmetrieelementen enthält die monoklin-prismatische Klasse eine Symmetrieebenenschar und senkrecht darauf stehend eine Schar digonaler Achsen.

Ob die digonale Achse eine einfache oder eine Schraubenachse ist, ist nicht streng zu entscheiden. Das Kriterium dafür ist, ob das seitliche Symmetriepinakoid $0k0$ nur in gerader Ordnung auftritt oder nicht. Da aber von den ersten drei Ordnungen nichts wahrzunehmen ist, die vierte wahrscheinlich auftritt, aber nicht mit Sicherheit indiziert werden kann ($\delta = 119^\circ$), so ist höchstens festzustellen, dass das Vorhandensein einer Schraubenachse wahrscheinlich ist. Denn in diesem Falle würde die Auslöschung von (010) und (030) gefordert, so dass nur (020) als zufällige Auslöschung erscheint.

Von der Beschaffenheit der Symmetrieebene (010) kann dagegen mit grösserer Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass sie eine Gleitspiegelebene ist, bei der die Gleitrichtung mit der Richtung [101] zusammenfällt. Denn für das Pinakoid $(h0l)$ gilt offenbar die Summenbedingung: $h + 1$ gerade. Man vergleiche (101), $(10\bar{1})$, (103), $(10\bar{3})$, (105), (202), $(20\bar{2})$, (204), $(20\bar{4})$, (301), (303), $(30\bar{3})$, $(30\bar{5})$, während die Pinakoide mit ungerader Summe vollständig fehlen. Die erwähnte Gleitspiegelebene führt jeden Punkt $[[m, 0, p]]$ über in $[[m + \frac{1}{2}, 0, p + \frac{1}{2}]]$. Es entstehen also Zwischenebenen, die den normalen Ebenenabstand halbieren, wenn $h + l$ ungerade, d. h., dieses Pinakoid tritt erst in zweiter Ordnung auf. Die beschriebene Gleitspiegelebene erklärt auch, warum die Pinakoide $(h00)$ und $(00l)$ nur in gerader Ordnung auftreten. Diese Pinakoide müssen ja auch als Spezialfälle von $(h0l)$ der Indizessummenbedingung folgen. Die Raumgruppe, in der die wasserhaltige Oxalsäure kristallisiert, ist demnach C_{2h}^5. Einigermassen wahrscheinlich ist noch C_{2h}^4, während C_{2h}^1, und C_{2h}^2 kaum in Frage kommen, sich jedoch streng nicht ausschliessen lassen.

Tabelle 30.

hkl	Int.	Anzahl
100	fehlt	
200	m.	?
300	fehlt	
400	s. sw.	1
500	fehlt	
600	sw.	1
010	fehlt	
020	„	
030	„	
011	s. st.	2
	s. st.	2
	st.	2
	st.	2
	m.	1
	s. st.	1
	m.	1
012	sw.	1
	sw.	1
013	sw.	
	s. sw.	1
014	s. st.	2
	s. st.	
	s. st.	2
	s. st.	1
	sw.	1
015	s. st.	2
	m.	2
	sw.	1
021	s. sw.	1
	sw.	1
	sw.	1
022	sw.	1
	sw.	1
	sw.	1
023	?	
024	sw.	
	sw.	
	sw.	
025	fehlt	
026	s. sw.	2
201	fehlt	
20$\bar{1}$	„	
202	st.	1
	st.	1
	st.	1
20$\bar{2}$	?	
203	fehlt	
20$\bar{3}$	„	
204	sw.	1
	sw.	1

hkl	Int.	Anzahl
20$\bar{4}$	s. st.	1
	s. st.	1
205	fehlt	
20$\bar{5}$	„	
001	„	
002	st.	1
	st.	1
	st.	1
003	fehlt	
004	m.	1
005	fehlt	
006	s. sw.	
007	fehlt	
008	m.	1
110	st.	2
	s. st.	2
	s. st.	2
	s. st.	2
	s. st.	1
120	?	
130	?	
210	st.	2
	st.	1
	st.	1
220	st.	2
	m.	2
	sw.	1
	m.	1
230	?	
310	m.	2
	sw.	1
320	sw.	2
	s. sw.	1
	s. sw.	1
410	s. sw.	
420	fehlt	
101	st.	2
	s. st.	2
	st.	1
10$\bar{1}$	s. st.	2
	st.	2
	m.	1
	st.	1
	st.	1
102	fehlt	
10$\bar{2}$	„	
103	m.	1

Tabelle 30 (Fortsetzung).

hkl	Int.	Anzahl
103	m.	1
$10\bar{3}$	?	
104	fehlt	
105	?	
301	s. sw.	1
$30\bar{1}$	fehlt	
302	„	
$30\bar{2}$	„	
303	s. sw.	
$30\bar{3}$	m.	1
	m.	1
304	fehlt	
$30\bar{4}$	„	
305	m.	1
111	st.	2
	m.	2
	m.	1
	m.	1
	st.	2
$11\bar{1}$	st.	2
	st.	2
	s. st.	2
	st.	1
	st.	1
112	m.	2
	sw.	1
	m.	1
	sw.	1
$11\bar{2}$	fehlt	
113	m.	1
$11\bar{3}$	st.	2
	st.	2
	m.	1
	st.	1
	m.	1
114	fehlt	
$11\bar{4}$	st.	2
	st.	2
	m.	1
	m.	1
	st.	1
121	s. sw.	1
$12\bar{1}$	s. sw.	1
122	fehlt	

hkl	Int.	Anzahl
$12\bar{2}$	fehlt	
123	?	
$12\bar{3}$	fehlt	
124	m.	1
	m.	1
$12\bar{4}$	sw.	1
211	fehlt	
$21\bar{1}$	sw.	2
	m.	1
	m.	1
212	m.	2
	st.	2
	m.	1
	m.	2
$21\bar{2}$	sw.	2
213	fehlt	
$21\bar{3}$	„	
214	„	
$21\bar{4}$	„	
215	m.	1
	sw.	1
221	fehlt	
$22\bar{1}$	s. sw.	1
222	s. sw.	1
	sw.	2
$22\bar{2}$	st.	2
	sw.	1
	sw.	1
223	m.	2
	m.	2
	sw.	1
$22\bar{3}$	fehlt	
311	sw.	1
	m.	1
	sw.	1
$31\bar{1}$	?	
312	fehlt	
$31\bar{2}$	sw.	1
313	fehlt	
$31\bar{3}$	?	
314	m.	1
	sw.	1
$31\bar{4}$	sw.	1
	sw.	1

IV. Die andere wasserfreie Modifikation.

Es sei noch eine Beobachtung mitgeteilt, die sich auf die Nadeln der wasserfreien Oxalsäure bezieht, die aus der wasserhaltigen Oxalsäure durch Sublimation entstehen. Die Elementaranalyse der Nadeln ergab:

	Einwage	CO_2	H_2O
I	5·175	5·015	1·035
II	5·905	5·720	1·215

	gefunden C in %	C berechnet für wasserfreie Säure in %	gefunden H in %	H berechnet für wasserfreie Säure in %
I	26·4	26·7	2·24	2·22
II	26·4	26·7	2·30	2·22

Das Drehdiagramm um die Nadelachse ergab eine Identitätsperiode in Richtung der Nadelachse von 5·28 Å.

Tabelle 31.
Drehdiagramm um Nadelachse. $2r = 57{\cdot}3$.

n	$2s$	$90 - \mu$	J
1	17·5	$17^\circ\ 1'$	5.26
2	40·8	$35^\circ\ 30\frac{1}{2}'$	5·30

im Mittel 5·28 Å.

Diese Identitätsperiode findet sich auf keiner Richtung der zuerst untersuchten wasserfreien Modifikation. Es muss also eine neue Modifikation vorliegen. Die folgende Tabelle zeigt die Vermessung des Diagrammes.

Die Interferenzen auf dem Äquator lassen sich sehr gut durch die quadratische Form

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0108 \cdot h^2 + 0{\cdot}0222 \cdot k^2$$

wiedergeben.

Tabelle 32 enthält in den letzten beiden Spalten die hiernach berechneten $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$-Werte und die zugehörigen Indizes. Wenn die Nadelmodifikation im rhombischen System kristallisierte, würde sich das dritte quadratische Glied bei der Intensitätsperiode 5·28 Å aus

$$\frac{\lambda^2}{4J^2} = \frac{2{\cdot}37}{4 \cdot 27{\cdot}9}$$

zu 0·0212 ergeben. Mit dieser quadratischen Form lassen sich die Interferenzen auf den Schichtlinien durchaus nicht deuten. Es spricht

Tabelle 32.

S_0.

Nr.	ϑ	Int.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$hk0$
1	21·0	m.	β-Linie		
2	23·5	s. st.	0·0415	0·043	200
3	26·8	s. sw.	β-Linie		
4	29·8	st.	0·066	0·065	210
5	31·7	sw.	β-Linie		
6	35·0	s. st.	0·0905	0·089	020
7	36·7	sw.	0·099	0·099	120
8	39·8	m.	0·116	0·119	310
9	49·0	s. sw.	0·173	0·173	400
10	58·6	sw.	0·240	0·243	230
11	60·8	sw.	0·256	0·262	420
12	65·1	sw.	0·290	0·292	510
13	73·2	sw.	0·355	0·355	040
14	74·2	sw.	0·364	0·359	520
15	96·2	s. sw.	0·554	0·551	710
				0·555	050

Tabelle 33.

S_1.

$90 - \mu = 17^\circ\,1'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$
1	7·6	sw.	18·6	0·026
2	18·0	sw.	24·6	0·045
3	28·5	s. sw.	32·9	0·080
4	31·0	sw.	35·0	0·090
5	46·4	s. sw.	48·9	0·171

Tabelle 34.

S_2.

$90 - \mu = 35^\circ\,30'$.

Nr.	$2t$	Int.	ϑ	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$
1	13·3	s. st.	37·5	0·103
2	22·3	m.	41·2	0·124
3	27·5	m.	43·8	0·139

dieser Tatbestand dafür, dass die Nadelmodifikation im monoklinen System kristallisiert, wenn man annimmt, dass die Nadelachse eine kristallographische Achse ist. Eine genauere Untersuchung dieser Modifikation musste vorläufig aufgeschoben werden.

V. Diskussion der Ergebnisse.

a) Die rhombische wasserfreie Modifikation.

Mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit hat die röntgenometrisch-kristallographische Diskussion auf V_h^{15} geführt, in welcher Gruppe nun zunächst die Gewichtsbestimmung der Kristallmolekel nach der von K. Weissenberg[1]) angegebenen Formeln durchgeführt werde. Die Formel

$$\frac{V \cdot s}{n_{\max}} \leq M \leq \frac{V \cdot s}{n_{\min}}$$

worin V das Volum des Elementarkörpers, s die Dichte der Substanz, M das Gewicht der Kristallmolekel, $n_{\min}$ und $n_{\max}$ die niedrigste und höchste Zähligkeit der Punktlagen in V_h^{15} bedeuten, führt hier zu

$$45 \leq M \leq 90.$$

Da die Alternative $M = 45$ aus chemischen Gründen nicht in Frage kommt, sind 4 Kristallmolekeln von der Zusammensetzung der chemischen Molekeln im Elementarkörper vorhanden. Die Schwerpunkte dieser Gruppen müssen in V_h^{15} in die 4-zählige Lage mit der Eigensymmetrie C_i gebracht werden. Diese Punktlage hat die Koordinaten $[[0\,0\,0]]$, $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]]$, $[[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}]]$, $[[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$. Die einzelnen Atome der Molekel kommen dann in 8-zählige Lagen mit drei Freiheitsgraden. Man kann die Tatsache, dass gerade diese Gruppen im Gitter als abgeschlossene Komplexe auftreten, auch in geometrischer Weise nach dem von A. Reis angegebenen Zusammengehörigkeitskriterium[2]) erkennen. Verbindet man die einzelnen Atome einer Molekel, z. B. die beiden C-Atome durch Strecken, so bleiben diese — wie man sich leicht überzeugt — „innere“ Linien; verbindet man aber zwei Molekelschwerpunkte oder zwei Atome, welche diesen beiden Molekeln angehören, etwa $[[0\,0\,0]]$ und $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]]$ miteinander, so wird diese Verbindungslinie durch die digonale Schraubenachse $\frac{1}{4}\,0\,[0\,1\,0]$ durch das ganze Gitter hindurchgeführt; ebenso die Verbindungslinie, die man von $[[0\,0\,0]]$ nach $[[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}]]$ und $[[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$ ziehen

[1]) Die diesbezügliche Veröffentlichung erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
[2]) Zeitschr. f. Physik **1**, 2 (1920).

kann. In Fig. 4 sind diese Verhältnisse für die Verbindungslinie zwischen [[0 0 0]] und [[½ ½ 0]] gezeichnet. Eine Zusammenfassung mehrerer $COOH-COOH$-Molekeln zu einer abgeschlossenen Baugruppe im Kristall ist also hier auf geometrische Art nicht möglich, ein engerer Zusammenhang gewisser Molekeln (Polymerisation im Gitter) ist nicht zu bemerken.

Da die Molekelschwerpunkte in diesem Gitter Punktlagen ohne Freiheitsgrad einnehmen, also völlig festliegen, kann man hier den Versuch machen, zu sehen, welche Kräfte man als von einer Molekel ausgehend annehmen müsste, um gerade das gefundene Gitter (d. h.

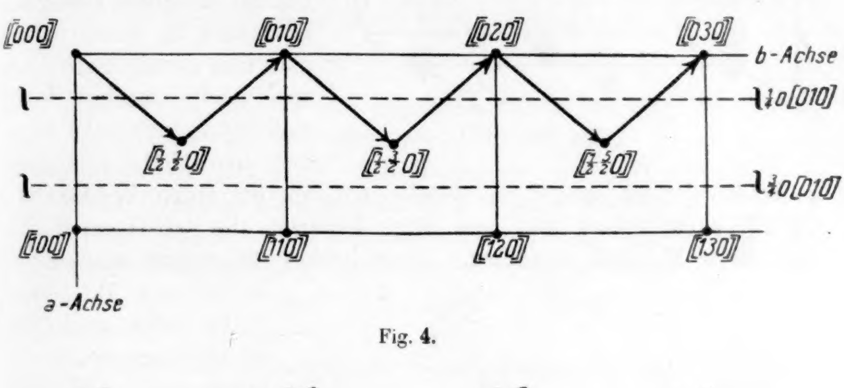


Fig. 4.

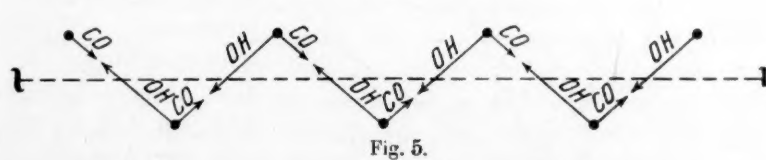
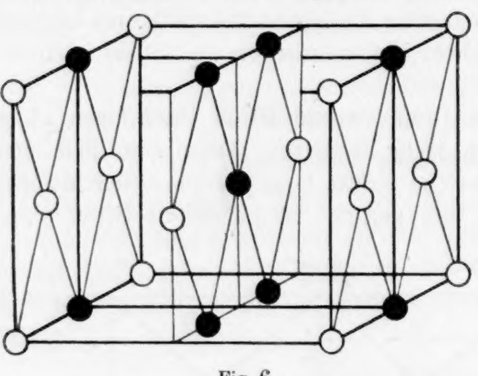


Fig. 5.

die gefundenen Symmetrieelemente der Anordnung) zu erhalten[1]. Dabei wird man sich bei dieser Annahme möglichst von den bekannten chemischen Eigenschaften der Oxalsäure leiten lassen. Eine der hervorstechendsten dieser Eigenschaften ist das Bestreben der Oxalsäure zu hydratisieren, welches man sich so zustandekommend denken kann, dass das Carbonylsauerstoffatom die Hydroxylgruppe des Wassers anzieht (vgl. etwa Hydratisierung von Metalloidoxyden SO_2, SO_3 usw.). Denkt man sich nun viele $COOH-COOH$-Molekeln von der Eigensymmetrie C_i in grosse räumliche Nähe gebracht, so dass auch die im Gas und in der Lösung unmerklichen schwächeren Valenzäusserungen

[1] Vgl. auch hierüber die oben zitierte Abhandlung von K. Weissenberg, in welcher allgemein gezeigt wird, wie man sich Symmetrieelemente auf diese Art entstanden denken kann.

der Molekeln merklich werden, so ist es eine blosse Extrapolation der durch das Hydratisierungsbestreben gemachten Erfahrung, wenn man annimmt, dass die Carbonylgruppe eines Molekels so gut wie das *OH* des Wassers auch die Hydroxylgruppe einer anderen Molekel anziehen kann. Fig. 5 zeigt die durch derartige Kräfte entstehende Anordnung; es ist die einer digonalen Schraubenachse. Um das gefundene Gitter der Oxalsäure zu erhalten, hat man nun anzunehmen, dass von jedem Carbonylsauerstoffatom einer Molekel (etwa der in [[000]] gelegenen) 2 Nebenvalenzen ausgehen, welche miteinander einen Winkel von 65° 22′ einschliessen und dass diese Valenzen die *OH*-Gruppen benachbarter Molekeln anziehen. Diese beiden Richtungen weisen von [[000]] nach [[0 ½ ½]] und [[½ 0 ½]], also nach den nächstgelegenen, nichtidentischen Molekelschwerpunkten; denn diese Abstände betragen 4·92 und 4.41 Å, während der Abstand von [[000]] und [[½ ½ 0]] 5·05 Å beträgt. Die Fig. 6 zeigt, wie durch diese Annahme eine Anordnung entsteht, welche mit der 4-zähligen Lage in V_h^{15} identisch ist. In dieser Figur sind zwei hintereinander gestellte Elementarkörper der wasserfreien Oxalsäure gezeichnet; die Kreise stellen Molekeln dar. Von diesen Molekeln sind die schwarz ausgefüllten in Fig. 7 vergrössert dargestellt. Die Valenzrichtungen sind nur für das mittlere


Fig. 6.

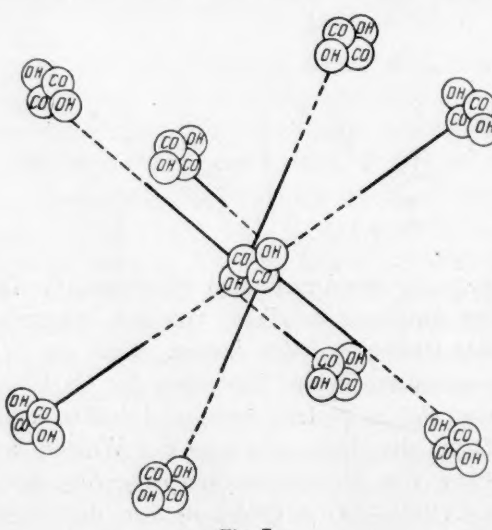


Fig. 7.

Molekül angedeutet. Von jedem Carbonylsauerstoff gehen zwei Valenzen aus, die einen Winkel von 65° 22′ miteinander bilden. In jede Hydroxylgruppe münden die Valenzen von zwei Carbonylgruppen. Das mittlere Molekül ist an acht benachbarte Moleküle geknüpft. Indem man von diesen acht Atomen gleichartige Valenzen auf benachbarte Molekeln wirken lässt, kann man das ganze Gitter aufbauen.

b) Die wasserhaltige Modifikation.

Hier hat die Strukturanalyse auf C_{2h}^5 geführt; wendet man hier wieder die Weissenbergsche Formel an, so erhält man das Gewicht M der Kristallmolekel eingeschlossen zwischen

$$63 \leq M \leq 126.$$

Wieder fällt hier 63 aus chemischen Gründen weg, so dass die obige Formel auf ein Kristallmolekel $(COOH)_2\,2H_2O$ führt. Es sind nunmehr in C_{2h}^5 2 $COOH-COOH$-Gruppen und 4 H_2O-Molekeln zu lokalisieren, was auf zwei verschiedene Weisen möglich ist.

1. Die beiden $COOH-COOH$-Molekeln sind gleichwertig; ihre Schwerpunkte kommen in eine der zweizähligen Lagen mit C_i; die 4 gleichwertigen H_2O kommen mit ihren Schwerpunkten in die 4-zählige Lage mit drei Freiheitsgeraden.

2. Die beiden gleichwertigen Schwerpunkte der $COOH-COOH$-Molekeln liegen wie in 1.; es gibt zwei verschiedene H_2O-Arten, die Schwerpunkte jeder Art kommen in eine der vier 2-zähligen Lagen.

Die Rolle des Kristallwassers ist in den beiden obigen Fällen 1. und 2. eine wesentlich verschiedene. Im Fall 1. lassen sich je 2 H_2O entweder (a) mit einem $COOH-COOH$-Molekel zusammenfassen oder (b) sie lassen sich in eines der unbesetzten Symmetriezentren zusammenziehen. Im Falle 1. b) bilden die H_2O-Gruppen Doppelmolekeln und die Schwerpunkte dieser Doppelmolekeln bilden ein von dem $COOH-COOH$-Gitter unabhängiges basisflächenzentriertes Gitter, welches eine Zusammenfassung zum $COOH-COOH$-Gitter nicht erkennen lässt.

Im Fall 2. haben wir ein Gitter $COOH-COOH$ und zwei verschiedene davon unabhängige H_2O-Gitter, wobei auch die H_2O-Gitter voneinander unabhängig sind. Drei von den vier vorhandenen Symmetriezentren sind dann mit Molekelschwerpunkten besetzt.

Die Tatsache, dass die Hydratisierung der Oxalsäure ausserordentlich leicht erfolgt, würde von diesen drei vorliegenden Möglichkeiten die erste als die wahrscheinlichste erscheinen lassen. Dort sind näm-

lich die 2 H_2O am engsten an $COOH-COOH$ gebunden; die Kristallmolekel hat die Formel $(COOH-COOH . 2\,H_2O)$ und die Eigensymmetrie C_i.

Man kann sich nun auch hier wieder die Frage vorlegen, durch welche Kräfte man sich die im Gitter der wässerigen Oxalsäure gefundene Schwerpunktsanordnung hervorgebracht denken kann. Dabei findet man, dass man hier annehmen muss, dass auch die hydratisierte Carbonylgruppe noch imstande ist, Nebenvalenzkräfte auf Hydroxylgruppen benachbarter Molekeln auszuüben.

Zusammenfassung.

Wasserfreie Oxalsäure kristallisiert rhombisch-bipyramidal der Raumgruppe V_h^{15}, die Kantenlängen des Elementarkörpers sind

$$a = 6{\cdot}46\ \text{Å},\quad b = 7{\cdot}79\ \text{Å},\quad c = 6{\cdot}02\ \text{Å}.$$

Er enthält 4 Molekeln $COOH-COOH$. Eine Zusammengehörigkeit dieser Molekeln innerhalb des Kristallgitters lässt sich nicht erkennen.

Es existiert eine zweite wasserfreie Modifikation, welche in Nadeln von höchstens monokliner Symmetrie kristallisiert.

Die wasserhaltige Oxalsäure kristallisiert monoklin prismatisch in der Raumgruppe C_{2h}^5. Die Abmessungen des Elementarkörpers sind

$$a = 6{\cdot}05\ \text{Å},\quad b = 3{\cdot}57\ \text{Å},\quad c = 11{\cdot}9\ \text{Å}.$$

Er enthält 2 Molekeln $COOH-COOH\ 2\,H_2O$.

Dem Chef der Firma A. Pfeiffer in Wetzlar, Herrn Arthur Pfeiffer, sind wir für die Überlassung einer Hochvakuumpumpe aus Stahl zu bestem Danke verpflichtet. Diese Pumpe hat sich als verlässliches Instrument zur Erzeugung hoher Vakua auch bei starker Belastung der Röntgenröhre bewährt.

Über die Zusammengehörigkeit der Acetaldehydmolekeln im Gitter des Acetaldehydammoniaks und des Metaldehyds.

Von

O. Hassel und H. Mark.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 4. 24.)

Einleitung.

Die Möglichkeit, in einem gegebenen Kristallgitter eine geometrische Zusammenfassung gewisser Punkte zu einer abgeschlossenen Gruppe durchzuführen, ist zuerst von A. Reis[1]) betont worden. Sie gründet sich darauf, dass sich eine zwischen zwei Gitterpunkten gezogene Verbindungslinie den Symmetrieelementen einer Raumgruppe gegenüber verschieden verhalten kann. Wird sie zu einem durch das ganze Gitter hindurchgehenden Linienzug ausgebaut (äussere Strecke), so können beide Atome nicht einer solchen abgeschlossenen Gruppe angehören; wird sie aber durch die Symmetrieelemente in eine Zahl isolierter Streckengruppen übergeführt (innere Strecke), so ist entlang dieser Verbindungslinie eine Zusammenfassung der beiden Atome zu einer abgeschlossenen Baugruppe des Kristallgitters möglich. Dieses Kriterium ist jedoch nach Reis nur ein notwendiges, nicht aber ein hinreichendes, da die geometrisch mögliche Zusammengehörigkeit erst dann physikalische Bedeutung erlangen soll, wenn auch die Abstände derjenigen Punkte, die durch innere Strecken verbunden werden

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **1**, 204 (1920).

können, kleiner sind als irgend ein durch eine äussere Strecke gegebener Abstand.

Nun sind speziell bei der Bestimmung komplizierterer Strukturen ziemlich scharf zwei Grade der Sicherheit in den Feststellungen zu unterscheiden:

1. Die Bestimmung des Elementarkörpers und der Raumgruppe, welche sich experimentell auf die Vermessung der Lage der Interferenzpunkte (also auf Längenmessungen) und auf die qualitative Verwendung der gröbsten Intensitätseffekte (Auslöschungen) stützt, und deren theoretische Grundlagen die Interferenztheorie und die Kristallstrukturtheorie sind.

2. Die Bestimmung der Atomabstände (Abstände der Beugungszentren), wenn die Atomschwerpunkte in Punktlagen mit einem oder mehreren Freiheitsgraden sich befinden. Hierzu ist experimentell eine quantitative Messung der Intensitäten notwendig, deren Fälschung durch Nebenumstände (Bremsstrahlung, Schwärzungskurve, Empfindlichkeitskurve des Photometers, Absorption der verwendeten Strahlung, Entwicklung des Films) häufig schwer zu vermeiden ist. Aber auch die theoretische Auswertung des Versuchsmateriales durch den Strukturfaktor gründet sich auf Annahmen (Streuungsvermögen der Atome, Polarisation und Richtungsabhängigkeit der reflektierten Intensität), deren Berechtigung häufig angezweifelt werden kann. Daher kommt es, dass man sich hier stets mit einer bloss qualitativen Wiedergabe der gefundenen Intensitäten durch die berechneten Parameter begnügen muss[1]).

Es lag daher die Frage nahe, ob nicht auch ohne Mitbenutzung der Atomabstände lediglich aus der Bestimmung der Raumgruppe Aussagen über die Zusammengehörigkeit gewisser Gruppen im Gitter gemacht werden können. Wie K. Weissenberg[2]) gezeigt hat, gelingt dies, indem man auf die Mitbenutzung der Parameterwerte verzichtend im Anschluss an das eingangs erwähnte Reis'sche Zusammengehörigkeitskriterium die Theorie der „irreduziblen Gitter" auf eine gegebene Raumgruppe anwendet. Man sucht hierbei alle möglichen Zusammenfassungen (Reduktionen) auf, welche nicht unendlich viele Punkte vereinigen und gelangt so zu denjenigen Gittern, welche von den Gruppenschwerpunkten gebildet werden (irreduzible Gitter). Die Überprüfung

---

[1]) Bei Strukturen mit mehr als zwei Parametern ist bisher noch in keinem Falle eine Übereinstimmung in den Ergebnissen verschiedener Forscher erzielt worden.

[2]) Die diesbezügliche ausführliche Arbeit von K. Weissenberg erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

dieser Anschauung hat bisher in allen Fällen zur Übereinstimmung mit der bekannten Molekulargrösse der kristallisierenden Substanz geführt; Harnstoff, Pentaerythrit, Hexamethylentetramin, Oxalsäure und eine Reihe von Harnstoffderivaten erwiesen sich innerhalb des Gitters erwartungsgemäss als monomolekular.

In der vorliegenden Arbeit soll nun der Versuch gemacht werden, bei Substanzen, deren Polymerisationsgrad mit Hilfe der bisherigen Methoden nicht ganz einwandfrei festzustellen war, durch Raumgruppenbestimmung den Polymerisationsgrad im Kristallgitter aufzufinden und so neues experimentelles Material zu diesen Fragen zu erbringen. Als Beispiele hierfür wählten wir den Acetaldehydammoniak und den Metaldehyd.

Das hohe Polymerisationsbestreben des Acetaldehydes, welches man wohl in die Aldehydgruppe zu lokalisieren hat, ist eine bekannte Tatsache; der Paraldehyd konnte durch Dampfdichtebestimmung und auch durch die kryoskopische Methode sicher als ein trimeres Produkt erkannt werden. Weniger einheitlich sind die Ergebnisse der Untersuchungen über den Metaldehyd[1]). Während von verschiedenen Autoren auch dieser Körper für trimeren Acetaldehyd gehalten wird, welcher sich von Paraldehyd durch Stereoisomerie unterscheidet, kommen Hantzsch und Oechslin[2]) in der letzten Arbeit über dieses Thema zu dem Ergebnis, dass Metaldehyd in Phenollösung tetramolekular, in Thymollösung wahrscheinlich hexamolekular ist. Sie halten demnach die Existenz eines dimeren Produktes für wahrscheinlich, welches in den verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedener Weise zu höheren Gruppen assoziiert ist.

Auch beim Acetaldehydammoniak[3]) liegen experimentelle Anhaltspunkte für das Auftreten von Polymerisationen vor, so dass man den Triacetaldehydammoniak auch als Trimethyltrimethylentriamintrihydrat aufgefasst hat; besonders deswegen, weil er beim Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure in das wasserfreie Trimethyltrimethylentriamin übergeht.

---

[1]) Lieb. Ann. **14**, 141 (1835); Hoffmann, Ber. **3**, 590 (1870); Kekulé und Zinke, Ann. **162**, 145 (1872); Hanriot und Oekonomides, Ann. d. Chemie **25**, 226 (1882), Tröger, Ber. **25**, 3316 (1892); Orndorff und White, Amer. Chem. Soc. **16**, 50 (1894); Burstyn, Monatsh. f. Chemie **23**, 737 (1902).

[2]) Hantzsch und Oechslin. Ber. **40**, 4341 (1907).

[3]) Liebig Ann. **14**, (1835); Strecker, A. **130**, 218 (1864); Erlenmeyer und Sigel, A. **176**, 343 (1875); Lipp, A. **211**, 357 (1882); Waage, M. **4**, 709 (1883); Bode, A. **267**, 294 (1892); Meunier, Gr. **144**, 275 (1907).

Es seien nun in den nächsten Abschnitten die Raumgruppenbestimmungen dieser beiden Substanzen mitgeteilt und im letzten Abschnitt das erhaltene Material diskutiert. Bei den Gitterbestimmungen haben wir besonderen Wert darauf gelegt, durch direkte Vermessung mehrerer Identitätsperioden nach der Polanyischen Beziehung die Grösse des Elementarkörpers zu bestimmen und möglichst weitgehend zu kontrollieren. Als Überprüfung dieser Ergebnisse kann dann die Durchindizierung sämtlicher Diagramme gelten, wobei wir wieder besonderen Wert darauf gelegt haben, dass eine möglichst grosse Anzahl von Interferenzpunkten zur Vermessung gelangte. Auch zur Raumgruppenbestimmung haben wir nur solche Ebenen herangezogen, deren Existenz auf mehreren Diagrammen sicher festgestellt worden war.

I. Das Gitter des Acetaldehydammoniaks.

Acetaldehydammoniak kristallisiert nach Groth[1]) trigonal in der ditrigonal-skalenoedrischen Kristallklasse. Der Kantenwinkel des Wachstumsrhomboeders wird zu 84° 50′ angegeben. Die für die röntgenographische Bestimmung verwendeten Kristalle wurden durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine durch Eis und Kochsalz abgekühlte ätherische Acetaldehydlösung gewonnen, indem das ausfallende und nachher getrocknete Acetaldehydammoniak aus einer Chloroform-Alkoholmischung umkristallisiert wurde. Sowohl durch Abdunstenlassen des Lösungsmittels wie durch langsames Abkühlen einer heissen, nahezu gesättigten Lösung wurden sehr schöne glasklare Rhomboeder erhalten, die jedoch nicht lange ohne beginnendes Verharzen der Oberfläche aufzuheben waren, sondern vielmehr jedes Mal neu bereitet wurden.

Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe.

Zur Bestimmung des Elementarkörpers wurden Drehdiagramme um die Rhomboederkante [100], um die grössere und kleinere Flächendiagonale [110] und [$1\bar{1}0$], und schliesslich um die Raumdiagonale [111] des Wachstumsrhomboeders aufgenommen. Es ergab sich hierbei, dass das aus der gefundenen Rhomboederkante und dem bekannten Kantenwinkel $\alpha = 84^{\circ}\,50'$ berechnete Elementarrhomboeder weder flächennoch innenzentriert, also einfach primitiv ist. Die Vermessungen der Schichtlinienabstände nebst den daraus gewonnenen Identitätsperioden befinden sich in Tabelle 1.

---

[1]) Einführung in die Chem. Kristallographie, S. 242.

Tabelle 1.

Drehdiagramm um die Rhomboederkante [100].

n	$2e$ in cm	J_{100}	J_{100} im Mittel
1	1·07	8·21	
2	2·25	8·31	8·27
3	3·80	8·30	

Drehdiagramm um die kürzere Flächendiagonale [$1\bar{1}0$].

n	$2e$ in cm	$J_{1\bar{1}0}$	J_{110} im Mittel
1	1·03	11·00	
2	2·09	11·15	11·12
3	3·32	11·15	
4	4·82	11·16	

Drehdiagramm um die längere Flächendiagonale [110].

n	$2e$ in cm	J_{110}	J_{110} im Mittel
1	0·73	12·10	
2	1·52	12·00	12·06
3	2·36	12·05	
4	3·38	12·10	

Drehdiagramm um die Raumdiagonale [111].

n	$2e$ in cm	J_{111}	J_{111} im Mittel
1	0·74	15·10	
2	1·53	15·00	15·07
3	2·32	15·20	
4	3·27	15·00	

Für die Rhomboederkante r folgt aus der gemessenen Identitätsperiode $J_{[1\bar{1}0]}$ längs der kürzeren Flächendiagonale (gleich 11·12) unter der Voraussetzung, dass die Seitenflächen nicht zentriert sind gemäss der Gleichung:

$$J_{[1\bar{1}0]} = 2r \sin \frac{\alpha}{2}$$

der Wert 8·24 Å.

Aus der gemessenen Identitätsperiode $J_{[110]}$ längs der längeren Flächendiagonale des Rhomboeders folgt für r aus der Gleichung

$$J_{[110]} = 2r \cos \frac{\alpha}{2}$$

der Wert 8·17 Å.

Schliesslich berechnet sich aus der gemessenen Identitätsperiode längs der Raumdiagonale unter der Voraussetzung, dass das Rhomboeder nicht innenzentriert ist aus der Gleichung

$$J_{[111]} = r\sqrt{3} \sqrt{4 \cos^2 \frac{\alpha}{2} - 1}$$

der Wert $r = 8{\cdot}01$ Å.

Wie man sieht, ist der Elementarkörper weder flächenzentriert noch raumzentriert. Für r folgt als Mittel sämtlicher Bestimmungen der Wert 8·17.

Die Dichte des Acetaldehydammoniaks wurde nach der Schwebemethode bestimmt, indem als Flüssigkeiten Nitrobenzol und Äther gewählt wurden; es wurde gefunden $d = 1{\cdot}10$. Für die Anzahl der Molekeln im Elementarkörper folgt hieraus

$$n = \frac{1{\cdot}1\,V}{61 \cdot 1{\cdot}64} = 5{\cdot}93 \sim 6.$$

Für die Raumgruppenbestimmung wurden sämtliche Diagramme durchindiziert. Anstatt den Ausdruck für $\sin \frac{\vartheta}{2}$ auszurechnen, wofür die genaue Kenntnis der Länge der Rhomboederkante nötig ist, rechneten wir zunächst aus dem kristallographisch gemessenen Kantenwinkel $\alpha = 84^\circ 50'$ den Ausdruck für $r \sin \frac{\vartheta}{2}$ aus. Er lautet:

$$r^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}6018\,(h^2 + k^2 + l^2) - 0{\cdot}09944\,(hk + kl + hl),$$

wo h, k, l die Indizes der reflektierenden Ebene in Bezug auf die Rhomboederkanten als Achsen sind. Es ergab sich hierbei, dass die beste Übereinstimmung mit den gefundenen $\sin \frac{\vartheta}{2}$-Werten durch den Ansatz $r = 8{\cdot}19$ erzielt wurde, und dieser Wert ist auch im folgenden beibehalten worden, um so mehr, als er mit dem aus den Schichtlinienvermessungen als Mittel gefundenen Wert $r = 8{\cdot}17$ praktisch identisch ist. In Tabelle 2 folgt die Indizierung der Diagramme.

Tabelle 2.

Drehdiagramm um die Rhomboederkante [100]

Äquator $l = 0$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
1·38	7°	1·01	1·05	100	st.
2·09	10° 30′	1·50	1·55	200	m. st.
2·43	12° 15′	1·74	1·79	$2\bar{1}0$	m. st.
2·89	14° 38′	2·06	2·10	220	m. st.
3·20	16° 10′	2·28	2·28	$2\bar{2}0$	schw.
			2·33	300	
3·52	17° 46′	2·49	2·51	$3\bar{1}0$	schw.
3·74	18° 54′	2·65	2·69	320	s. schw.
4·00	20° 10′	2·82	2·90	$3\bar{2}0$	schw. m. st.
4·37	22°	3·07	3·10	400	m. st.
5·53	28°	3·85	3·88	500	schw.
			3·89	510	
5·78	29° 6′	3·99	4·02	$5\bar{1}0$	schw.
			4·03	$4\bar{3}0$	

1. Schichtlinie h, k oder $l = 1$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
0	5° 20′	0·77	0·78	100	st.
0·96	7° 4′	1·01	1·05	110	st.
2·18	12° 4′	1·72	1·77	211	st.
2·46	13° 24′	1·90	1·93	$2\bar{1}1$	m. st.
			1·98	$\bar{2}11$	
2·79	14° 58′	2·12	2·15	221	m. st.
3·00	15° 56′	2·25	2·33	$22\bar{1}$	m. st.
3·30	17° 22′	2·46	2·51	$3\bar{1}0$	schw.
3·65	19° 3′	2·68	2·67	$\bar{3}11$	schw.
			2·71	321	
4·10	21° 15′	2·97	2·99	$3\bar{2}1$	schw.
			3·02	$\bar{3}21$	
4·32	22° 18′	3·11	3·14	410	schw.
			3·15	331	
				411	
4·61	23° 41′	3·29	3·31	$4\bar{1}1$	schw.
			3·34	$33\bar{1}$	
5·13	26° 15′	3·63	3·64	$4\bar{2}1$	s. schw.
			3·69	$\bar{4}21$	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
		2. Schichtlinie h, k oder $l = 2$			
1·19	12° 20′	1·75	1·76	211	st.
			1·79	$2\bar{1}0$	
1·65	13° 35′	1·92	1·93	$2\bar{1}\bar{1}$	m. st.
2·03	14° 48′	2·09	2·10	220	m. st.
2·41	16° 8′	2·28	2·28	$2\bar{2}0$	schw. m. st.
2·73	17° 18′	2·44	2·41	$\bar{2}21$	schw. m. st.
			2·46	222	
3·17	19° 3′	2·68	2·69	320	s. schw.
			2·71	321	
3·48	20° 15′	2·84	2·89	$32\bar{1}$	schw.
			2·90	$3\bar{2}0$	
3·68	21° 6′	2·95	2·94	322	schw.
			2·99	$3\bar{2}1$	
			3·02	$\bar{3}21$	
4·20	23° 21′	3·25	3·26	$3\bar{2}2$	schw.
			3·32	$\bar{3}22$	
			3·34	332	
		3. Schichtlinie h, k oder $l = 3$			
0·98	17° 38′	2·48	2·51	$3\bar{1}0$	m. st.
1·84	18° 34′	2·70	2·67	$\bar{3}11$	schw.
			2·69	320	
			2·71	$32\bar{1}$	

Drehdiagramm um kürzere Flächendiagonale [1$\bar{1}$0]

Äquator $h - k = 0$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
1·40	5° 30′	0·79	0·78	100	st.
1·85	7° 15′	1·04	1·05	110	st.
3·14	12° 21′	1·75	1·77	211	st.
3·52	13° 53′	1·97	1·98	$\bar{2}11$	m. st.
3·80	14° 57′	2·11	2·10	220	m. st.
4·19	16° 30′	2·33	2·33	$22\bar{1}$	m. st.
			2·33	300	
4·41	17° 21′	2·45	2·43	311	schw. m. st.
			2·46	322	
4·74	18° 38′	2·62	2·67	$\bar{3}11$	schw.
5·07	20° 14′	2·84	2·76	$2\bar{2}2$	schw.
			2·79	400 β	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
Drehdiagramm um kürzere Flächendiagonale $[1\bar{1}0]$					
Äquator $h - k = 0$					
5·31	21° 18′	2·98	2·94	322	schw.
5·67	22° 15′	3·11	3·10	400	st.
			3·15	330	
				331	
6·02	23° 39′	3·29	3·32	$\bar{3}22$	schw. m. st.
			3·34	$33\bar{1}$	
				332	
6·41	25° 21′	3·51	3·53	422	schw. m. st.
6·70	26° 23′	3·64	3·68	$33\bar{2}$	schw.
				333	
7·13	28°	3·85	3·88	500	schw.
			3·89	511	
1. Schichtlinie $h - k = 1$					
0·92	5° 18′	0·76	0·78	100	st.
1·55	7° 13′	1·03	1·05	110	st.
3·00	12° 22′	1·76	1·77	211	st.
			1·79	$2\bar{1}0$	
3·34	14° 2′	1·99	1·93	$2\bar{1}1$	schw.
3·71	15° 4′	2·13	2·15	221	m. st.
4·41	17° 43′	2·50	2·51	$3\bar{1}0$	schw. m. st.
4·70	18° 49′	2·65	2·69	320	schw.
			2·71	321	
5·20	20° 44′	2·90	2·89	$32\bar{1}$	s. schw.
			2·94	322	
5·42	21° 36′	3·02	3·02	$\bar{3}21$	schw.
5·88	23° 20′	3·25	3·26	$3\bar{2}2$	schw.
				$4\bar{1}0$	
6·01	23° 43′	3·29	3·34	332	schw.
			3·35	421	
6·71	26° 37′	3·67	3·69	$\bar{4}21$	schw.
			3·72	430	
7·08	28° 4′	3·86	3.89	$43\bar{1}$	schw.
				510	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2. Schichtlinie $h - k = 2$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
2·50	12° 37′	1·78	1·79	$2\bar{1}0$	m. st. st.
2·83	13° 38′	1·94	1·93	$2\bar{1}1$	s. schw.
3·17	14° 40′	2·08	2·10	220	m. st. st.
3·58	16° 5′	2·27	2·28	$2\bar{2}0$	schw.
4·41	18° 54′	2·66	2·69	320	schw. m. st.
			2·71	321	
4·90	20° 38′	2·88	2·90	$3\bar{2}0$	m. st.

3. Schichtlinie $h - k = 3$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
0·67	12° 38′	1·79	1·79	$2\bar{1}0$	st.
1·51	13° 36′	1·93	1·93	$2\bar{1}1$	m. st.
1·89	14° 16′	2·02	1·97	$\bar{2}11$	m. st.
2·87	16° 29′	2·33	2·33	$22\bar{1}$	m. st.
			2·33	300	
3·26	17° 30′	2·47	2·51	$3\bar{1}0$	schw.
3·78	18° 50′	2·65	2·69	320	schw.
4·33	20° 35′	2·88	2·89	$32\bar{1}$	schw.
			2·90	$3\bar{2}0$	
4·89	22° 19′	3·11	3·14	410	schw.
			3·15	330	
				411	

4. Schichtlinie $h - k = 4$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
1·22	19° 39′	2·76	2·76	$2\bar{2}2$	m. st.
1·83	20° 24′	2·86	2·89	$32\bar{1}$	m. st.
3·65	23° 14′	3·24	3·26	$3\bar{2}2$	m. st.
				$4\bar{1}0$	
4·12	24° 15′	3·37	3·34	$33\bar{1}$	schw.
			3·35	420	

Drehdiagramm um längere Flächendiagonale [110]

Äquator $h + k = 0$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
1·16	5° 48′	0·83	0·78	100	st.
1·62	8° 6′	1·15	1·14	$1\bar{1}0$	m. st.
2·21	11° 3′	1·57	1·55	200	m. st.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
Drehdiagramm um längere Flächendiagonale [110]					
Äquator $h + k = 0$					
2·73	13° 39′	1·93	1·93	$2\bar{1}1$	m. st.
3·30	16° 30′	2·32	2·28	$2\bar{2}0$	m. st.
4·00	20°	2·80	2·76	$2\bar{2}2$	schw.
4·45	22° 15′	3·11	3·10	400	st.
4·73	23° 39′	3·28	3·26	$3\bar{2}2$	schw. m. st.
			3·31	$4\bar{1}1$	
5·07	25° 21′	3·51	3·51	$3\bar{3}1$	s. schw.
5·63	28° 9′	3·86	3·85	$4\bar{2}2$	m. st.
1. Schichtlinie $h + k = 1$					
0·76	5° 30′	0·79	0·78	100	st.
1·29	7° 27′	1·06	1·05	110	st.
2·42	12° 42′	1·79	1·79	$2\bar{1}0$	st. m. st.
2·74	14° 12′	2·01	1·98	$\bar{2}11$	st. m. st.
3·23	16° 30′	2·33	2·33	$22\bar{1}$	m. st.
3·53	18°	2·54	2·51	$3\bar{1}0$	m. st.
4·23	21° 24	2·99	2·99	$3\bar{2}1$	m. st.
			3·02	$\bar{3}21$	
4·72	23° 48′	3·30	3·26	$3\bar{2}2$	schw.
5·67	28° 30′	3·91	3·89	510	s. schw.
5·88	29° 30′	4·03	4·03	$4\bar{3}0$	s. schw.
2. Schichtlinie $h + k = 2$					
0·16	7° 18′	1·04	1·05	110	st.
1·58	10° 42′	1·53	1·55	200	m. st.
2·04	12° 30′	1·77	1·77	211	st.
			1·80	$2\bar{1}0$	
2·43	14° 6′	2·00	1·98	$\bar{2}11$	st. m. st.
2·63	14° 54′	2·11	2·10	220	st. m. st.
2·94	16° 18′	2·29	2·28	$2\bar{2}0$	m. st.
3·30	17° 51′	2·51	2·51	$3\bar{1}0$	schw. m. st.
3·59	19° 12′	2·69	2·67	$\bar{3}11$	schw. m. st.
			2·69	320	
3·95	20° 48′	2·92	2·90	$3\bar{2}0$	m. st.
4·10	21° 24′	3·00	3·02	$\bar{3}21$	m. st.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$r \sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
3. Schichtlinie $h + k = 3$					
1·08	12° 23′	1·76	1·77	211	st.
1·60	13° 36′	1·92	1·93	$2\bar{1}1$	m. st.
2·10	15° 8′	2·15	2·15	221	m. st.
2·57	16° 46′	2·36	2·39	310	m. st.
			2·41	$\bar{2}21$	
2·87	17° 50′	2·51	2·51	$3\bar{1}0$	m. st.
3·21	19° 10′	2·68	2·69	320	m. st.
			2·71	321	
3·61	20° 42′	2·90	2·90	$3\bar{2}0$	m. st.
3·82	21° 38′	3·02	3·02	$\bar{3}21$	m. st.
4·09	22° 36′	3·15	3·15	330	schw.
4·50	24° 27′	3·39	3·35	421	schw.
			3·43	$3\bar{3}0$	
4. Schichtlinie $h + k = 4$					
1·33	16° 24′	2·31	2·33	$22\bar{1}$	m. st.
1·75	17° 15′	2·43	2·43	311	m. st.
			2·46	222	
3·44	22° 18′	3·10	3·10	400	st.
Drehdiagramm um die Raumdiagonale [111] Äquator $h + k + l = 0$					
1·93	7° 36′	1·09	1·14	$1\bar{1}0$	st. m. st.
3·28	12° 54′	1·83	1·97	$\bar{2}11$	m. st.
3·98	15° 42′	2·22	2·28	$2\bar{2}0$	schw.
1. Schichtlinie $h + k + l = 1$					
1·14	5° 28′	0·78	0·78	100	m. st.
4·03	16° 15′	2·30	2·41	$\bar{2}21$	schw.
2. Schichtlinie $h + k + l = 2$					
0·86	7° 10′	1·02	1·05	110	m. st.
1·84	9° 51′	1·40	1·55	200	schw.
3. Schichtlinie $h + k + l = 3$					
1·80	11° 43′	1·67	1·68	210	schw.
4. Schichtlinie					
0·85	13° 6′	1·86	1·77	211	m. st.

Bestimmung der Raumgruppe.

Aus der Kristallklasse des Acetaldehydammoniaks, welche nach Groth loc. cit. die ditrigonal-skalenoedrische ist, folgt, dass für diese Substanz nur die Raumgruppen D_{3d}^1 bis D_{3d}^6 in Betracht kommen. Eine scharfe Trennung dieser einzig zu diskutierenden Raumgruppen in zwei sich gegenseitig ausschliessenden Abteilungen wird durch Heranziehen der „Rhomboederbedingung" ermöglicht. Analytisch besagt die Rhomboederbedingung, dass gewisse Ebenen, deren orthohexagonale Indizes H, K, L die Gleichungen:

$$-H+K+L=3s \quad \text{und} \quad H+L-K=3t$$

erfüllen, im Röntgendiagramm ausgelöscht sein müssen, und es ist dies die Bedingung dafür, dass der Struktur ein rhomboedrisches Elementarparallelepiped zugrunde gelegt werden kann. Geometrisch kann die Rhomboederbedingung auch so gefasst werden, dass, wenn man sich ein rechtwinkliges Dreieck konstruiert, dessen beide Katheten die Identitätsperiode in der Richtung der trigonalen Achse und die mit $\sqrt{3}$ multiplizierte kürzeste Identitätsperiode in der Basisebene (hier die kürzere Flächendiagonale) sind, die Länge der Hypotenuse die dreifache Identitätsperiode in der Richtung der Rhomboederkante beträgt. Wendet man dieses Kriterium auf den vorliegenden Fall des Acetaldehydammoniaks an, so sieht man, dass die betrachtete Hypotenuse die Länge

$$l=\sqrt{15{\cdot}07^2+11{\cdot}12^2\cdot 3}=24{\cdot}50$$

hat. Ihr Betrag ist also wirklich dreimal 8·17 (die Rhomhoederkante) und die Rhomboederbedingung ist erfüllt[1]).

Es stehen nunmehr nur die zwei Raumgruppen D_{3d}^5 und D_{3d}^6 zur Diskussion, da in den übrigen von vornherein zur Diskussion stehenden Raumgruppen die Rhomboederbedingung nicht erfüllt ist. Eine Entscheidung zwischen diesen zwei Gruppen lässt sich nach Niggli dadurch treffen, dass in der Raumgruppe D_{3d}^6 die Rhomboeder mit ungerader Indizessumme im Röntgendiagramm nicht auftreten dürfen. Da, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, die Ebene (100) in allen Diagrammen und sogar als stärkste Ebene auftritt, wird D_{3d}^6 scharf ausgeschlossen.

Das Resultat dieser auf der direkten Vermessung von 4 Identitätsperioden und auf der Indizierung von etwa 120 Interferenzpunkten be-

[1]) Es geht dies auch schon aus dem Umstande hervor, dass sich sämtliche Interferenzen aller Diagramme zwanglos durch eine rhomboedrische quadratische Form ableiten lassen.

ruhenden Untersuchung kann also so zusammengefasst werden: Acetaldehydammoniak kristallisiert ditrigonal-skalenoedrisch in der Raumgruppe D_{3d}^{5}.

$$r = 8{\cdot}17\ \text{Å}; \quad \alpha = 84^{\circ}\ 50'.$$

Lokalisierung der Molekelschwerpunkte.

Das einfach-primitive Elementarrhomboeder enthält nach S. 362 6 Molekeln Acetaldehydammoniak; es befinden sich also im orthohexagonalen Elementarkörper 36 Molekeln. Die Lokalisierung der Schwerpunkte kann in D_{3d}^{5} in 4 verschiedenen Weisen erfolgen.

1. Es gibt vier verschiedene Arten von Molekeln; 2 kommen in die beiden sechszähligen Lagen ohne Freiheitsgrad und mit der Eigensymmetrie D_{3d}, die beiden anderen in die zweizähligen Lagen auf den trigonalen Drehachsen mit einem Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie C_{3v}. Diese Lokalisierung ist unmöglich, da man dem Acetaldehydammoniakmolekel weder die Eigensymmetrie D_{3d} noch die Eigensymmetrie C_{3v} zuschreiben kann.

2. Es gibt drei verschiedene Arten von Molekeln; jede kommt mit der Eigensymmetrie C_{3v} in die zwölfzähligen Lagen mit einem Freiheitsgrad. Diese Lokalisierung wird durch die von dem Acetaldehydammoniak nicht zu realisierenden Eigensymmetrie C_{3v} unmöglich gemacht.

3. Es gibt zwei verschiedene Arten von Molekeln: jede der beiden kommt in eine der 18-zähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad und mit der Eigensymmetrie C_{2h}. Auch diese Lokalisierung ist deshalb unmöglich, weil man dem Acetaldehydammoniakmolekel die Eigensymmetrie C_{2h} nicht zuschreiben kann.

4. Schliesslich kann man sämtliche Molekeln als gleichwertig in die 36-zählige Lage mit einem oder zwei Freiheitsgraden bringen; das Molekel hat in diesem Falle die Eigensymmetrie C_2 bzw. C_s. Beide Symmetrien lassen sich geometrisch realisieren.

Es ergibt sich also, dass die Molekelschwerpunkte der Acetaldehydammoniakmolekeln in D_{3d}^{5} in eine der 36-zähligen Punktlagen gebracht werden müssen.

Für die weitere Diskussion wollen wir die eine Alternative, nach welcher das Molekel $CH_3 . COH . NH_3$ die Symmetrie C_2 haben müsste, ausser Betracht ziehen, da sie aus chemischen Gründen äusserst unwahrscheinlich ist. Es bleibt also nur die 36-zählige Lage auf den

Spiegelebenen mit 2 Freiheitsgraden. Im Elementarrhomboeder ist diese Lage 6-zählig mit den Koordinaten:

$$[\![m\,m\,p]\!],\ [\![m\,p\,m]\!],\ [\![p\,m\,m]\!],$$
$$[\![\bar{m}\,\bar{m}\,\bar{p}]\!],\ [\![\bar{m}\,\bar{p}\,\bar{m}]\!],\ [\![\bar{p}\,\bar{m}\,\bar{m}]\!].$$

Es sei hier noch eine Auffälligkeit diskutiert, welche in der in Tabelle 2 wiedergegebenen Indizierung der Diagramme enthalten ist; es treten nämlich die Ebenen (111) und $(1\bar{1}1)$ in erster Ordnung nicht mit merklicher Intensität auf. Diese Auslöschung ist keine durch die Raumgruppe selbst geforderte, sondern hat ihren Grund in der bestimmten Wahl der Parameter m und p, so dass man aus dieser Tatsache zu einem Schluss über die Grösse dieser Parameter kommen kann. Unter der Voraussetzung, dass die Schwerpunkte der Acetaldehydmolekeln in erster Näherung als einfache Beugungszentren der Röntgenstrahlen angesehen werden können, sieht man sofort, dass durch eine Wahl der Parameter m und p, so dass

$$2m + p = \tfrac{3}{4}$$

die gleichbelasteten (111) bzw. $(1\bar{1}1)$ Ebenen sich in Abständen von ungefähr der halben Länge der Raumdiagonalen folgen, und dass daher die erste Ordnung der Reflexion an dieser Ebene ausgelöscht sein müsste. Dies soll aber nicht etwa als eine Bestimmung dieser Parameter angesprochen werden, es lag uns nur daran, zu zeigen, dass diese durch die Raumgruppe selbst nicht erklärte Auslöschung ohne weiteres durch spezielle Wahl der Parameter verständlich wird, dass sie also der Raumgruppe D_{3d}^5 nicht widerspricht.

II. Das Gitter des Metaldehydes.

Die Bestimmung dieses Gitters war von Herrn K. Weissenberg mit dem einen von uns schon vor längerer Zeit begonnen worden. Da jedoch damals mangels geeigneter Methoden keine schön ausgebildeten Kristalle gewonnen werden konnten, war eine weitere Durchführung der Untersuchung infolge der Unkenntnis der Dichte nicht möglich. Wir haben daher mit neuen gut ausgebildeten Kristallen, welche man durch ganz langsames Auskristallisieren aus Chloroform erhält[1]) und welche eine einwandfreie Dichtebestimmung gestatteten, die Untersuchung zu Ende geführt. Diese Kristalle sind anfangs glasklar, werden jedoch bei längerem Liegen an der Luft trübe. Da der Verdacht bestand, es könnte hier eine Modifikationsänderung vorliegen,

[1]) Auch durch Stehenlassen von Acetaldehyd mit $CaCl_2$ erhält man klare Kriställchen.

haben wir einen Kristall vor und nach dem Trübewerden um die *c*-Achse vor dem Röntgenstrahl gedreht, die beiden Diagramme waren identisch. Wie gelegentlich der Dichtebestimmung nach der Schwebemethode festgestellt werden konnte, kommt das Trübewerden der Nadeln hauptsächlich durch das Eindringen von Luft zustande, die sich nur durch mehrtägiges Evakuieren völlig entfernen liess.

Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe.

Der Metaldehyd kristallisiert in tetragonalen Prismen, deren Kristallklasse nach den Angaben in der Chemischen Kristallographie von P. v. Groth nicht mit Sicherheit bekannt ist. Das Achsenverhältnis $a:c$ ist nach Groth[1]) gleich 1 : 0·2761.

Zur Bestimmung des Elementarkörpers wurde um die tetragonale Achse [001], um die Basiskante [100] des Wachstumprisma und schliesslich um die Basisdiagonale [110] gedreht. Es ergab sich dabei, dass die Identitätsperiode längs der Basisdiagonale länger ist, als diejenige der Basiskante, so dass man für die Basiskante des Elementarkörpers zweckmässiger als die kristallographischen Achsenrichtungen die dagegen um 45° um die tetragonale Achse gedrehten wählt. Wir werden deshalb im folgenden stets unsere Symbole auf diese beiden Richtungen und auf die tetragonale Achsenrichtung beziehen. Da es sich bei der Durchindizierung der Diagramme herausstellte, dass das so gewählte Elementarparallelpiped innenzentriert sein musste, wurde schliesslich, um dies zu überprüfen, noch ein Drehdiagramm um die Raumdiagonale [111] aufgenommen, wodurch die Innenzentrierung sichergestellt wurde. In der Tabelle 3 finden sich die Schichtlinienvermessungen nebst den daraus berechneten Identitätsperioden.

Tabelle 3.

Drehdiagramm um die Basiskante [100] des Elementarkörpers.

n	$2e$	J	J_{mittel}
1	1·10	10·25	
2	2·29	10·20	
3	3·66	10·35	10·34
4	5·30	10·50	
5	8·02	10·40	

Drehdiagramm um die tetragonale Achse [001].

n	$2e$	J
1	2·96	4·10

[1]) Chem. Kristallographie, III. Bd., S. 47.

Es gibt dies das Achsenverhältnis 1 : 0·280, was mit dem kristallographischen hinreichend übereinstimmt.

Drehdiagramm um die Basisdiagonale [110].

n	$2e$	J	J_{mittel}
1	0·59	14·40	
2	1·18	14·70	
3	1·82	14·65	14·70
4	2·52	14·80	
5	3·29	14·90	

Aus $10{\cdot}34 \cdot \sqrt{2}$ folgt 14·65.

Drehdiagramm um die Raumdiagonale [111].

n	$2e$	J	J_{mittel}
1	1·18	7·60	
2	2·44	7·80	7·74
3	4·16	7·82	

Aus den Zahlen 10·34 und 4·10 folgt für die Raumdiagonale 15·3, sie ist also unterteilt; der Elementarkörper ist innenzentriert.

Die Dichte des Metaldehyds wurde nach der Schwebemethode bestimmt; es zeigte sich dabei nicht leicht, einen definitiven Wert zu erhalten. Die Kristalle scheinen alle mehr oder weniger Luft eingeschlossen zu enthalten, indem der sofort in einer KJ-Lösung erhaltene Wert nach mehrmaligem Abpumpen im Vakuum (1·20) erheblich abweicht von dem höchsten Wert, der schliesslich durch längeres Stehenlassen unter ständigem Abpumpen für die schwersten Individuen erhalten wurde (1·27). Für die Zahl der Molekeln im Elementarkörper folgt hieraus:

$$n = \frac{442 \cdot 1{\cdot}27}{44 \cdot 1{\cdot}64} = 7{\cdot}86 \sim 8.$$

Für die Bestimmung der Raumgruppe ist die Durchindizierung sämtlicher Diagramme, ausser dem Diagramm um die Raumdiagonale, wo wegen der sehr schwierigen Einstellung des Kristalls die äusseren Teile der Schichtlinien etwas aufgespalten sind, durchgeführt worden.

Die tetragonale quadratische Form lautet, wenn a die Länge der Basiskante des Elementarkörpers und c die Höhe des Elementarkörpers ist:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2, \quad (1)$$

wo λ die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes, ϑ der Abbeugungswinkel und (h, k, l) das Millersche Symbol der Fläche ist, an der nach der Bragg'schen Auffassung das Licht reflektiert wird. In unserem Fall lautet alsdann die quatratische Form:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}00559\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}0348\,l^2.$$

Die nach dieser Form berechneten $\sin \frac{\vartheta}{2}$-Werte sind in der Tabelle 4 den gefundenen gegenüber gestellt worden.

Tabelle 4.

Drehdiagramm um [001] (tetragonale Achse).

Äquator $l = 0$.

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
1·56	6° 8′	0·107	0.105	110	s. st.
2·20	8° 39′	0·151	0·149	200	schw.
3·10	12° 12′	0·212	0·211	220	st.
3·49	13° 45′	0·238	0·235	310	st.
3·99	15° 42′	0·270	0·269	400	s. schw.
4·40	17° 18′	0·298	0·298	400 β	m. st.
4·70	18° 30′	0·317	0·316	330	schw.
4·95	19° 30′	0·334	0·332	420	m. st.
5·70	22° 24′	0·381	0·380	510	schw.
6·55	25° 45′	0·434	0·435	530	schw.
7·13	28°	0·469	0·471	620	schw.
8·07	31° 48′	0·527	0·528	550	schw.
8·72	34° 21′	0·564	0·569	730	schw.
		1. Schichtlinie $l = 1$			
1·00	11° 44′	0·203	0·201	101	s. st.
2·50	14° 40′	0·253	0·252	211	m. st.
4·08	19° 11′	0·328	0·328	321	schw.
4·70	21° 7′	0·360	0·359	411	schw.
5·73	24° 33′	0·416	0·417	501	st.
6·21	26° 13′	0·442	0·444	521	schw.

Drehdiagramm um [100] (Basiskante des Elementarkörpers)

Äquator h oder $k = 0$

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
2·17	8° 33′	0·149	0·149	200	schw.
2·98	11° 44′	0·203	0·201	101	s. st.
4·42	17° 24′	0·299	0·299	400	m. st.
5·66	21° 45′	0·370	0·372	002	m. st.
6·27	24° 42′	0·417	0·417	501	m. st.
7·30	28° 40′	0·480	0·478	402	s. schw.
8·83	34° 45′	0·570	0·570	103	s. schw.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
		1. Schichtlinie h oder $k = 1$			
1·09	6°	0·105	0·106	110	s. st.
2·78	11° 40′	0·202	0·201	101	s. st.
3·33	13° 45′	0·238	0·236	310	m. st.
3·58	14° 38′	0·252	0·250	211	m. st.
5·27	21° 6′	0·360	0·359	411	schw.
5·52	22° 4′	0·376	0·380	510	schw.
5.80	23° 3′	0·391	0·388	112	schw.
6·70	26° 35′	0·442	0·441	312	s. schw.
7·41	29° 18′	0·490	0·491	611	s. schw.
8·09	32° 3′	0·531	0·529	710	s. schw.
		2. Schichtlinie h oder $k = 2$			
2·22	12° 14′	0·213	0·212	220	m. st.
3·06	14° 42′	0·254	0·251	211	m. st.
4·44	19° 18′	0·330	0·328	321	m. st.
			0·334	420	
6·45	26° 27′	0·445	0·444	521	schw.
6·90	28° 5′	0·471	0·473	620	schw.
7·48	30° 14′	0·504	0·501	422	schw.
8·73	34° 35′	0·572	0·575	721	s. schw.
9·33	37° 3′	0·603	0·603	622	s. schw.
		3. Schichtlinie h oder $k = 3$			
0·69	13° 35′	0·235	0·236	310	st.
3·34	18° 37′	0·319	0·317	330	m. st.
3·61	19° 5′	0·327	0·328	321	m. st.
5·44	24° 31′	0·415	0·416	431	schw.
6·05	26° 26′	0·445	0·442	312	s. schw.
6·94	29° 27′	0·491	0·490	332	s. schw.
7·77	32° 15′	0·533	0·536	631	s. schw.
8·55	34° 52′	0·572	0·570	730	schw.-s. schw.
		4. Schichtlinie h oder $k = 4$			
2·06	19° 51′	0·339	0·334	420	st.-mst.
3·02	21° 24′	0·365	0·361	411	m. st.
4·60	24° 50′	0·420	0·417	431	m. st.
6·80	30° 46′	0·512	0·514	541	schw.
		5. Schichtlinie h oder $k = 5$			
1·75	24° 38′	0·421	0·418	501	m. st.
3·12	25° 54′	0·437	0·435	530	schw.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität
Drehdiagramm um die Basisflächendiagonale [110] des Elementarkörpers					
Äquator $h \pm k = 0$					
1·17	6° 6′	0·106	0·105	110	st.
2·33	12° 12′	0·212	0·211	220	m. st.
3·52	18° 18′	0·315	0·317	330	schw.
4·15	21° 36′	0·368	0·372	002	m. st.
4·35	22° 39′	0·385	0·388	112	s. schw.
1. Schichtlinie $h \pm k = 1$					
2·18	11° 47′	0·204	0·201	101	s. st.
2·71	14° 44′	0·254	0·251	211	m. st.
3·61	19°	0·326	0·328	321	schw.
4·69	24° 33′	0·416	0·416	431	m. st.
2. Schichtlinie $h \pm k = 2$					
0	6° 5′	0·106	0·106	110	st.
1·17	8° 35′	0·150	0·150	200	schw.
2·38	13° 44′	0·237	0·236	310	m. st.
3·55	19° 20′	0·331	0·334	420	m. st.
3. Schichtlinie $h \pm k = 3$					
2·19	14° 30′	0·250	0·251	211	m. st.
3·70	21° 2′	0·358	0·359	411	schw.
4·80	26° 13′	0·442	0·444	521	schw.
4. Schichtlinie $h \pm k = 4$					
1·01	13° 26′	0·232	0·235	310	m. st.
2·35	17° 11′	0·295	0·298	400	m. st.
3·66	22° 14′	0·378	0·380	510	schw.
4·95	27° 48′	0·466	0·471	620	schw.
5. Schichtlinie $h \pm k = 5$					
2·16	19° 10′	0·328	0·328	321	schw.
2·89	21° 22′	0·364	0·359	411	schw.
3·85	24° 43′	0·418	0·417	501	m. st.

Bestimmung der Raumgruppe.

Die makroskopische Kristallklasse des Metaldehyds war bisher nicht genau bekannt[1]). Es liegen aber gewichtige Anhaltspunkte dafür vor, dass es in einer der pyramidalen Klassen C_4 oder C_{4v} kristallisiert. Um aber sämtliche Möglichkeiten zu erschöpfen, wollen wir alle innenzentrierten tetragonalen Raumgruppen in die Diskussion einbeziehen. Es sind dies die Gruppen:

$$S_4^2,\ C_4^5,\ C_4^6,\ C_{4v}^9,\ C_{4v}^{10},\ C_{4v}^{11},\ C_{4v}^{12},\ C_{4h}^5,\ C_{4h}^6,\ V_d^9,\ V_d^{10},\ V_d^{11},$$
$$V_d^{12},\ D_4^9,\ D_4^{10},\ D_{4h}^{17},\ D_{4h}^{18},\ D_{4h}^{19},\ D_{4h}^{20}.$$

Es sei aber die Diskussion ausführlich nur für die pyramidalen Gruppen

$$C_4^5,\ C_4^6,\ C_{4v}^9,\ C_{4v}^{10},\ C_{4v}^{11},\ C_{4v}^{12}$$

durchgeführt und in den anderen Fällen das Ergebnis einer analog durchgeführten Diskussion mitgeteilt: Sicher tritt die Basis schon in zweiter Ordnung auf (002); dies schliesst scharf aus:

$$C_4^6,\ C_{4v}^{11},\ C_{4v}^{12}.$$

Durch die Reflexionen (101), (303), (501) usw. ist C_{4v}^{10} scharf ausgeschlossen, so dass nunmehr C_4^5 und C_{4v}^9 zur Diskussion stehen. Diese zwei Gruppen sollen gesondert diskutiert werden.

A. Diskussion von C_4^5. Wir haben in dem Elementarkörper 8 Molekeln zu lokalisieren, es sind hierbei 4 Fälle möglich.

a) Die Molekeln sind gleichwertig, haben die Eigensymmetrie C_1 und kommen in die Punktlagen mit drei Freiheitsgraden.

b) Es gibt zwei Arten von Molekeln. Sie kommen in die vierzähligen Punktlagen.

c) Es gibt drei Arten von Molekeln. Die eine Art kommt in die 4-zählige Punktlage mit einem Freiheitsgrad, jede der beiden andern in die zweizählige Punktlage mit einem Freiheitsgrad. Die vier letzten haben dann die Eigensymmetrie C_4.

d) Es gibt vier Arten ungleichwertiger Molekeln. Jede derselben kommt in die zweizählige Punktlage mit einem Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie C_4.

Die Fälle *b*, *c* und *d* sind dadurch ausgeschlossen, dass man dem Acetaldehyd weder die Eigensymmetrie C_4 noch die Eigensymmetrie C_2 zuschreiben kann.

[1]) Herr Prof. H. Steinmetz war so liebenswürdig, auf unsere Bitte hin, eine Bestimmung der Kristallklasse durchzuführen, wofür wir ihm zu bestem Danke verpflichtet sind. Aus seiner freundlichen Mitteilung geht hervor, dass höchstwahrscheinlich C_4 oder C_{4v} vorliegen.

Die Schwerpunkte der Acetaldehydmolekeln müssen also in die achtzählige Punktlage mit drei Freiheitsgraden lokalisiert werden. Die zusammengehörigen Koordinatenwerte lauten:

$$[\![m, n, p]\!]\ [\![n, \overline{m}, p]\!]\ [\![\overline{m}, \overline{n}, p]\!]\ [\![\overline{n}, m, p]\!]\ [\![m + \tfrac{1}{2}, n + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!]$$
$$[\![n + \tfrac{1}{2}, \overline{m} + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!]\ [\![\overline{m} + \tfrac{1}{2}, \overline{n} + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!]\ [\![\overline{n} + \tfrac{1}{2}, m + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!].$$

B. Diskussion von C_{4v}^{9}. In C_{4v}^{9} ist eine Lokalisierung von acht Molekelschwerpunkten gleichfalls in 4 verschiedenen Arten möglich; diskutiert man sie an der Hand der Niggli'schen Tabellen analog dem Vorgang bei C_4^5, so kommt man dazu, dass die Schwerpunkte der Acetaldehydmolekeln in die achtzählige Punktlage mit zwei Freiheitsgraden und der Eigensymmetrie C_s gebracht werden müssen. Demgemäss liegen hier die Molekeln in den Spiegelebenen und bilden z. B. ein Gitter:

$$[\![0, n, p]\!]\ [\![n, 0, p]\!]\ [\![0, \overline{n}, p]\!]\ [\![\overline{n}, 0, p]\!]\ [\![\tfrac{1}{2}, n + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!]$$
$$[\![n + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!]\ [\![\tfrac{1}{2}, \overline{n} + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!]\ [\![\overline{n} + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!].$$

Für den Fall, dass die Kristallklasse des Metaldehyds keine pyramidale ist, stehen noch die Gruppen

$$S_4^2,\ C_{4h}^5,\ C_{4h}^6,\ V_d^9,\ V_d^{10},\ V_d^{11},\ V_d^{12},\ D_4^9,\ D_4^{10},\ D_{4h}^{17},\ D_{4h}^{18},\ D_{4h}^{19},\ D_{4h}^{20}$$

zur Diskussion.

$$C_{4h}^6,\ V_d^{12},\ D_4^{10},\ D_{4h}^{19} \text{ und } D_{4h}^{20}$$

sind durch die Reflexion (002) ausgeschlossen, V_d^9 und V_d^{10} sind durch (101) ausgeschlossen, D_{4h}^{18} durch (321). Es bleiben

$$S_4^2,\ C_{4h}^5,\ V_d^{11},\ D_4^9,\ D_{4h}^{17}.$$

In S_4^2 ist nur die achtzählige Lage mit drei Freiheitsgraden und der Eigensymmetrie C_1 möglich. Die zusammengehörigen Koordinatenwerte lauten:

$$[\![m, n, p]\!],\ [\![n, \overline{m}, \overline{p}]\!],\ [\![\overline{m}, \overline{n}, p]\!],\ [\![\overline{n}, m, \overline{p}]\!],\ [\![m + \tfrac{1}{2}, n + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!],$$
$$[\![n + \tfrac{1}{2}, \overline{m} + \tfrac{1}{2}, \overline{p} + \tfrac{1}{2}]\!],\ [\![\overline{m} + \tfrac{1}{2}, \overline{n} + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]\!],\ [\![\overline{n} + \tfrac{1}{2}, m + \tfrac{1}{2}, \overline{p} + \tfrac{1}{2}]\!].$$

In C_{4h}^5 ist nur die achtzählige Lage mit der Eigensymmetrie C_s und zwei Freiheitsgraden möglich. Die Acetaldehydmolekeln liegen in den paramorphen Spiegelebenen in Punkten

$$[\![m, n, o]\!],\ [\![n, \overline{m}, o]\!],\ [\![\overline{n}, m, o]\!],\ [\![\overline{m}, \overline{n}, o]\!],\ [\![m + \tfrac{1}{2}, n + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}]\!],$$
$$[\![n + \tfrac{1}{2}, \overline{m} + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}]\!],\ [\![\overline{m} + \tfrac{1}{2}, \overline{n} + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}]\!] \text{ und } [\![\overline{n} + \tfrac{1}{2}, m + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}]\!].$$

In V_d^{11} ist nur die achtzählige Lage mit zwei Freiheitsgraden und der Eigensymmetrie C_s möglich. Die Molekelschwerpunkte liegen in den Spiegelebenen in Punkten:

$$[[m, m, p]], [[\bar{m}, \bar{m}, p]], [[m, \bar{m}, \bar{p}]], [[\bar{m}, m, \bar{p}]], [[m + \tfrac{1}{2}, m + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]],$$
$$[[\bar{m} + \tfrac{1}{2}, \bar{m} + \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}]], [[m + \tfrac{1}{2}, \bar{m} + \tfrac{1}{2}, \bar{p} + \tfrac{1}{2}]]$$
und
$$[[\bar{m} + \tfrac{1}{2}, m + \tfrac{1}{2}, \bar{p} + \tfrac{1}{2}]].$$

In D_4^9 und D_{4h}^{17} ist eine Lokalisierung aus Mangel an Eigensymmetrie der Acetaldehydmolekel überhaupt unmöglich.

III. Über die Zusammengehörigkeit der Aldehydmolekeln (Acetaldehydammoniakmolekeln) im Kristallgitter.

Durch die mitgeteilten Raumgruppenbestimmungen ist die experimentelle Grundlage zur Durchführung der eingangs erwähnten Zusammengehörigkeitsüberlegungen nunmehr gegeben, und es sei die diesbezügliche Diskussion der Versuchsergebnisse jetzt durchgeführt.

1. Acetaldehydammoniak. Hier hat die Raumgruppenbestimmung ergeben, dass im rhomboedrischen Elementarkörper sechs Molekeln von der Zusammensetzung $CH_3 . CHO . NH_3$ enthalten sein müssen. Diesen lediglich aus der Grösse des Elementarkörpers und aus der Dichte der Substanz abgeleiteten Befund haben wir nun mit der Tatsache zu kombinieren, dass diese sechs Molekeln die Symmetrien der Gruppe D_{3d}^5 ergeben.

In dieser Raumgruppe sind nun 6 O-Atome, 6 N-Atome und, da die beiden C-Atome des Acetaldehydes chemisch — also auch kristallographisch — verschieden sind, je sechs C-Atome der verschiedenen Arten zu lokalisieren. Sechszählige Lagen gibt es in dieser Gruppe auf den digonalen Achsen und in den Spiegelebenen. Wählt man die erstere Lage, so würde die Symmetrie der Gruppe $CH_3CHO . NH_3$ C_2 sein, die Kette $CCON$ müsste eine gerade Linie bilden, was aus chemischen Gründen wohl abzulehnen ist. Aber auch aus dem Beugungsbild allein lässt sich diese Anordnung widerlegen, da es nicht gelingt, mit ihrer Hilfe die gefundenen Intensitäten auch nur annähernd wiederzugeben. Somit hat die Lokalisierung sämtlicher Atome in die Spiegelebenen, das sind hier die Ebenen $(1\bar{1}0)$, $(10\bar{1})$ und $(0\bar{1}1)$, stattzufinden.

Denkt man sich nun zwischen zwei beliebigen dieser Atome eine die chemische Bindung darstellende Verbindungslinie gezogen, so wird ihr Verhalten den Symmetrieelementen gegenüber Aufschluss über die Frage geben, ob die Gruppe $CH_3 . COHNH_3$ im Kristallgitter zusammengefasst werden kann oder ob eine derartige Zusammenfassung nicht einmal möglich ist. Da eine solche Verbindungslinie — etwa zwischen N und O — durch die vorliegenden Symmetrieelemente nur zwischen

je zwei gleichwertigen Atomen entsteht, wird sie nicht zu einem kontinuierlichen Linienzug ausgebaut, stellt also eine innere Strecke dar. Die Zusammengehörigkeit der Gruppe $CH_3 . COHNH_3$ im Gitter ist also erkennbar; denkt man sie sich in ihren Schwerpunkt zusammengezogen, so nehmen diese Schwerpunkte die in Fig. 1a gezeichneten Lagen ein. Nun versuchen wir in Verfolgung dieser Methode eine weitere Zusammenfassung und betrachten hierzu die Verbindungslinie zwischen den Molekeln 1 und 2. Man sieht hier, dass diese Linie durch die trigonale Achse in insgesamt drei Linien übergeführt wird (Fig. 1b), welche ein gleichseitiges Dreieck mit den Aldehydmolekelschwerpunkten in den Eckpunkten bilden. Durch die übrigen Symmetrieelemente wird diese eine Zusammenfassung zwischen je drei gleichwertig gelegenen

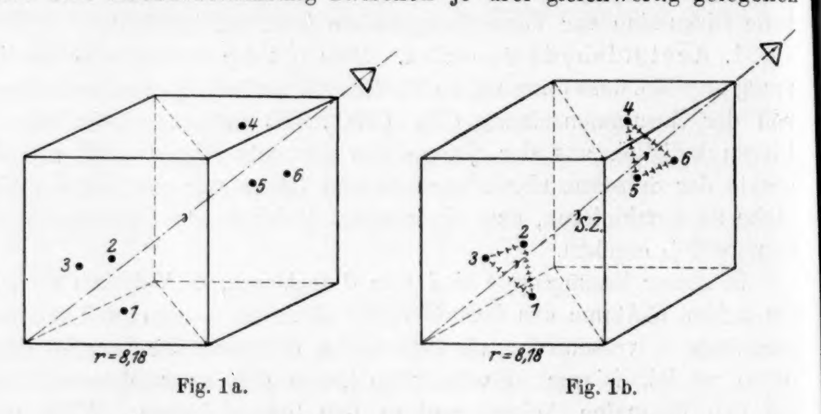


Fig. 1a. Fig. 1b.

Molekeln vermittelt, ohne dass noch weitere Verbindungslinien entstünden; die Zusammenfassung ist also möglich. Fig. 2a und 2d zeigt die drei hemimorphen Spiegelebenen, in welchen sich die Molekeln (als —< gezeichnet) befinden. Die Strukturtheorie lässt hierbei die beiden in Fig. 2b und 2c angedeuteten Alternativen offen, von denen aber wohl aus chemischen Gründen die Anordnung 2b (2e) den Vorzug verdient, da hier die Aldehydgruppen benachbart liegen.

Unter dieser Annahme kommt man also zu folgender Anschauung über das Zustandekommen dieser Anordnung: Die Bildung der Acetaldehydammoniakmolekeln erfolgt durch einen Vorgang, welcher sich vergleichen lässt den Vorgängen, die zu Werner'schen Komplexsalzen führen. Das Karbonylsauerstoffatom der Aldehydgruppe bindet die NH_3-Gruppe durch Nebenvalenz, eine Vorstellung, welche bei der bekannten Fähigkeit der Aldehydgruppe, Nebenvalenzen auszustrahlen einerseits (Paraldehyd, Paraformaldehyd, Metaldehyd usw.) und bei dem

bekannten Bestreben des Ammoniaks sich leicht anzulagern andererseits (Werner'sche Ammoniakate) wohl nicht zu gezwungen erscheint. Wenn man nun mehrere derartige Acetaldehydmolekeln räumlich in grosse Nähe bringt (kristallisieren lässt), so ist es eine blosse Weiterführung dieser Vorstellung, wenn man annimmt, dass die Karbonyl-

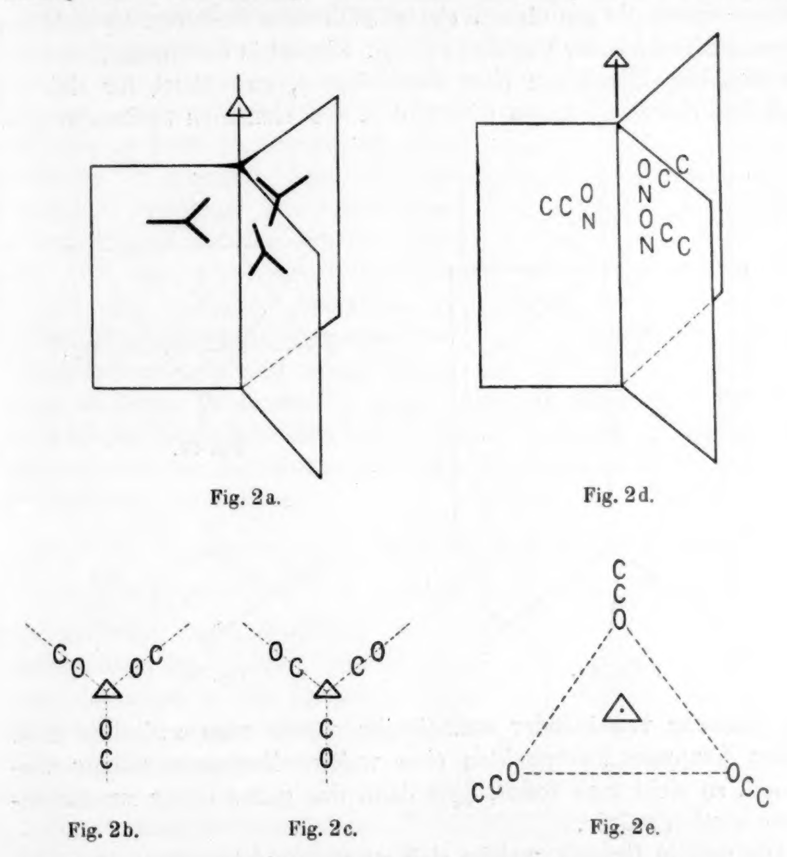


Fig. 2a. Fig. 2d.

Fig. 2b. Fig. 2c. Fig. 2e.

gruppe des einen Molekels Kräfte nicht nur auf ihre eigene NH_3-Gruppe, sondern auch auf die eines benachbarten Molekels ausüben kann. Durch diese Kräfte kann man sich dann die im Gitter gefundene Anordnung gut erklären, und es frägt sich jetzt, ob mit der bisher erörterten Zusammenfassung bereits alle möglichen Zusammenfassungen erschöpft sind. Um dies zu prüfen, ziehen wir zwischen den Schwerpunkten zweier Dreiergruppen eine Verbindungslinie und sehen, wie sie sich den Symmetrieelementen gegenüber verhält.

Diese Verbindungslinie, welche in Fig. 4a als geschlungene Klammer gezeichnet ist, fasst zwei Dreiergruppen zusammen, welche durch das Symmetriezentrum in $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ineinander übergeführt werden. Denken wir uns längs dieser Verbindungslinie die beiden Dreiergruppen in einem Punkt zusammengezogen, so fallen sie in das Symmetriezentrum; die Schwerpunkte der auf diese Weise entstehenden Sechsergruppen bilden also ein Gitter mit der Punktlage $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$. Dies ist in der Raumgruppe D_{3d}^5 die einzählige Punktlage ohne Freiheitsgrad, und bildet für sich ein einfaches rhomboedrisches Gitter, d. h. die einzelnen Sechsergruppen

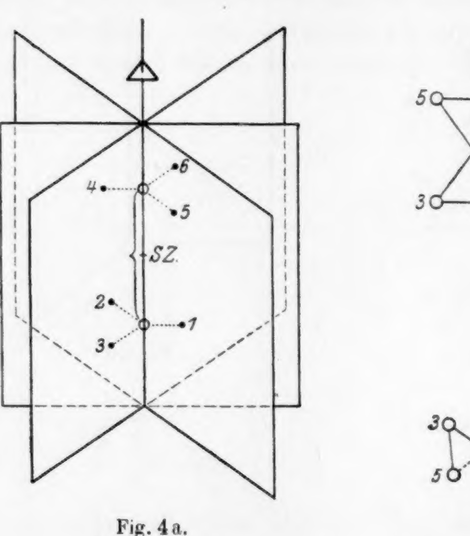


Fig. 4a.

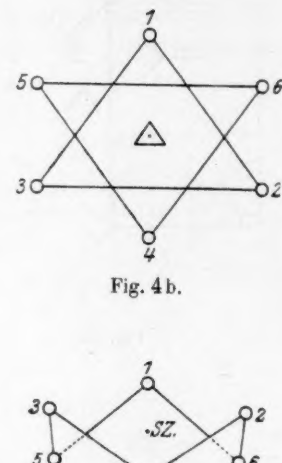


Fig. 4b.

Fig. 4c.

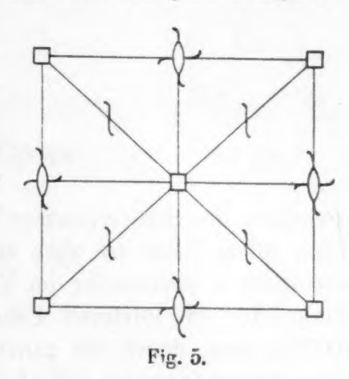
sind nunmehr voneinander unabhängig; würde man zwischen zwei solchen Gruppenschwerpunkten eine weitere Zusammenfassung vornehmen, so sieht man sofort, dass dann das ganze Gitter zusammengefasst werden würde.

Die grösste Gruppe, welche sich zusammenziehen lässt, ohne das in der Einleitung erwähnte Zusammengehörigkeitskriterium zu verletzen, besteht also aus sechs Molekeln $CH_3 . COH . NH_3$. Die Schwerpunkte der einzelnen Molekeln sind dabei in zwei nicht in einer Ebene liegenden gleichseitigen Dreiecken angeordnet, wie dies in Fig. 4b und 4c angedeutet ist. Das hohe Polymerisationsvermögen des Aldehyds äussert sich also auch im Gitteraufbau des Acetaldehydammoniaks.

Es schien uns endlich von Interesse, zu untersuchen, ob das als Aldehydharz bekannte Polymerisationsprodukt des Acetaldehydammo-

niaks nicht eine kristallinische Struktur haben sollte. Der Versuch, mit diesem Körper ein Debye-Scherrer Diagramm zu erhalten, fiel aber negativ aus.

2. Metaldehyd. Hier hat die Raumgruppenbestimmung zu den beiden Gruppen C_4^5 und C_{4v}^9 geführt, deren Unterscheidung auf röntgenographischem Wege nicht durchführbar ist. Da aber in beiden Gruppen für die Anordnung der Beugungszentren dieselbe Punktlage nur mit verschiedener Eigensymmetrie in Betracht kommt, ist diese Alternative in unserem Falle für das Endergebnis belanglos. Wir wollen daher nur die Gruppe mit der höheren Symmetrie C_{4v}^9 diskutieren; ihre Symmetrieelemente sind in Fig. 5 schematisch gezeichnet. Die Molekelschwerpunkte der Acetaldehydmolekeln sind in die Spiegelebenen zu legen; da sowohl in den Diagrammen als auch im Wachstum (110) als besonders dichtbelegte Ebene erscheint, wollen wir die Schwerpunkte der Acetaldehydmolekeln in diese Ebenen lokalisieren. Die Punktlagen sind dann


Fig. 5.

$$[[n, n, p]],\ [[\bar{n}, n, p]],\ [[n, \bar{n}, p]],\ [[\bar{n}, \bar{n}, p]],\ [[n+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2}]],$$
$$[[\bar{n}+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2}]],\ [[n+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2}]],\ [[\bar{n}+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2}]];$$

man hat also zwei ineinander gestellte identische Gitter, von denen das eine in Fig. 6a gezeichnet ist; das andere bildet den dazugehörigen raumzentrierenden Komplex.

Zur Prüfung der Zusammengehörigkeit ziehen wir zunächst die Strecke 1—2 und lassen die Symmetrieelemente daraufwirken. Durch die tetragonale Achse werden dann die Linien 2—3, 3—4 und 4—1 aus jener erzeugt, so dass vier Molekeln CH_3COH miteinander verbunden werden. Ein weiterer Ausbau dieses Linienzuges tritt nicht ein, so dass diese Zusammenfassung erlaubt erscheint. Die CH_3COH-Molekeln liegen dann so wie Fig. 6a es zeigt. Wiederum lässt die

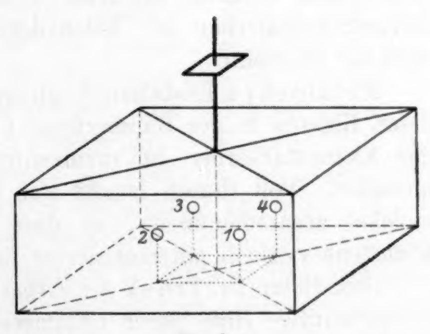


Fig. 6a.

kristallographische Diskussion die beiden Möglichkeiten, die in Fig. 6b und 6c gezeichnet sind, offen; man wird aber auch hier aus chemischen Gründen sich wohl für die Alternative b entscheiden, bei welcher die Karbonylsauerstoffatome benachbart liegen.

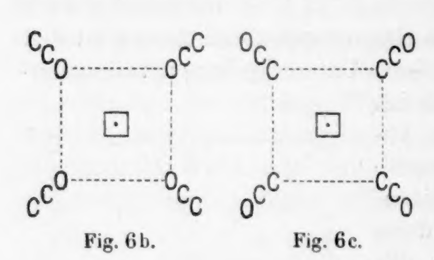


Fig. 6b. Fig. 6c.

Versucht man nunmehr zwei derartige Vierergruppen zu einer grösseren Einheit von acht CH_3COH-Molekeln zusammenzufassen, so hat man eine Verbindungslinie zwischen den Schwerpunkten zweier benachbarter Gruppen zu ziehen. Eine solche Linie ist aber entweder selbst eine Translation oder sie verbindet 2 zueinander im Verhältnis der Raumzentrierung stehende Komplexe; im letzteren Falle wird sie durch die Schraubenachsen $[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$ usw. durch das ganze Gitter hindurchgeführt; eine weitere Zusammenfassung ist also nicht möglich[1]).

Zusammenfassung.

Acetaldehydammoniak kristallisiert ditrigonal skalenoëdrisch in der Raumgruppe D_{3d}^5; $r = 8{\cdot}17$ Å, $\alpha = 84^\circ\, 50'$; der Elementarkörper ist einfachprimitiv und enthält 6 Molekeln Acetaldehydammoniak. Die 6 Molekeln lassen sich in geometrischer Weise in eine Gruppe (Kristallmolekel) zusammenfassen, in welcher die Aldehydgruppen der einzelnen chemischen Molekeln einander benachbart sind, so dass das Polymerisationsbestreben der Aldehydgruppe auch im Kristallgitter noch merkbar erscheint.

Metaldehyd kristallisiert tetragonal, in einer der beiden pyramidalen Klassen in der Raumgruppe C_4^5 oder C_{4v}^9; $a = 10{\cdot}34$; $c = 4{\cdot}10$; der Elementarkörper ist raumzentriert und enthält 8 Acetaldehydmolekeln. Von diesen lassen sich höchstens je 4 zu einem Kristallmolekel zusammenfassen, so dass der Metaldehyd im Kristall als höchstens vierfach polymerisierter Acetaldehyd anzusprechen ist.

Dem Herrn Dr. Frank der Firma C. H. F. Müller sind wir für seine liebenswürdige Hilfe durch Überlassung von Glühkathoden für unsere Röntgenröhre zum besten Danke verpflichtet.

[1]) Würde man die CH_3COH-Molekelschwerpunkte nicht in die Spiegelebenen (110) usw. sondern in die anderen Spiegelebenen (100) usw. legen, so werden zunächst durch die digonalen Achsen $[001]_{0\frac{1}{2}}$ usw. 2 CH_3COH-Molekeln in eine Gruppe zusammengefasst; zweier derartige Zweiergruppen lassen sich dann wiedernm zu einer Vierergruppe vereinigen, welche sich weiter nicht mehr zusammenfassen lässt.

Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei Kupfersulfatlösungen.

Von

R. Mecke und H. Ley.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 24.)

In der Absorptionsspektroskopie spielen bekanntlich Lösungen des Kupfersulfats mit Rücksicht auf die Ionenfarbe eine gewisse Rolle[1]. Quantitative Messungen der Lichtabsorption für das optische Spektrum ergaben für dieses Salz innerhalb eines grossen Konzentrationsbereichs eine bemerkenswerte Gültigkeit des Gesetzes von Beer im Gegensatz zu anderen Cuprisalzen, besonders den Halogenverbindungen. Stellt man sich auf den Boden der neuen Theorie der starken Elektrolyte im Sinne von Bjerrum[2], Debye[3]) und anderen, nach der die Spaltung in die Ionen vollständig ist, so würde man aus der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes die Folgerung ableiten, dass in konzentrierten und verdünnten Lösungen die gleichen Ionenarten, etwa $[Cu\,4H_2O]^{\cdot\cdot}$, enthalten sind. Unter Berücksichtigung der bisherigen klassischen Annahme, dass auch in den Lösungen der starken Elektrolyte Gleichgewichte zwischen undissoziierten Molekülen und Ionen vorhanden sind, würde man aus der Farbkonstanz bei Kupfersulfat schliessen, dass Ion und Molekül gleiche Farbe besässen und der beiden gemeinsame Komplex $[Cu\,4H_2O]$ die Absorption bedinge, die im Sinne von

[1]) Vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III. Donnan, Artikel Kupfer in Abegg-Auerbach, Handb. d. anorg. Chemie.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918); Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 275 (1920).

[3]) Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

Hantzsch[1]) von der elektrolytischen Dissoziation nicht beeinflusst wird.

Die starken Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei den Lösungen der Cuprihalogenide, die Gegenstand genauer Messungen von E. Müller[2]) und anderen gewesen sind, werden befriedigend durch die Tatsache erklärt, dass die konzentrierten Lösungen dieser Salze ($CuCl_2$, $CuBr_2$) beträchtliche Mengen von anionischen Komplexen enthalten ($CuCl_4''$, $CuBr_4''$ und andere), deren Lichtabsorption im blauen Teile des Spektrums sich zu der Farbe des Cupriions addiert $[Cu4H_2O]^{\cdot\cdot}$ $[CuCl_4]''$[3]).

Die vorliegende Arbeit knüpft an eine Beobachtung[4]) an, nach der für Kupfersulfat im Gebiete $\lambda = 2850—2700$ merkliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz vorhanden sind. Da diesem Befunde lediglich qualitative Beobachtungen nach der Methode der Grenzabsorptionsmessungen zugrunde lagen, so entstand der Wunsch, die Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett quantitativ zu untersuchen, wobei vergleichsweise auch einige andere Cuprisalze untersucht und die Messungen auch auf das optische und ultrarote Gebiet ausgedehnt wurden. Wir geben zunächst die erhaltenen Messungsresultate mit einer kurzen Diskussion, ohne den Versuch zu machen, eine abschliessende Deutung der Angelegenheit zu geben; es kann das erst nach Beendigung anderer im Gange befindlicher Arbeiten geschehen.

1. Messungen bei Kupfersulfat.

a) Schon die qualitative Beobachtung der Grenzabsorption des Cuprisulfats nach der Methode von Hartley-Baly zeigte, dass in konzentrierter Lösung (0·1 mol.) die Absorption stärker ist als in verdünnter (0·01 mol.). Dieser Befund konnte durch die quantitativen Messungen nach der Methode der photographischen Photometrie von Henri[5]) vollauf bestätigt werden. Die Bestimmungen wurden im Ultravioletten mit einem Steinheilschen Quarzspektographen ausgeführt. Als Lichtquelle diente anfänglich der stark kondensierte Eisen-Cadmium-, später der

---

[1]) Siehe z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 470 (1912).

[2]) Ann. d. Physik (4) **12**, 767 (1903); **21**, 515 (1906).

[3]) Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153 (1904); Donnan, Journ. Chem Soc. **91**, 939 (1902).

[4]) H. Ley und Hegge, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 70 (1916). Später wurde die gleiche Beobachtung von K. Schaefer [Zeitschr. f. wiss. Phot. **17**, 204 (1918)] mitgeteilt. Die hier mitgeteilten Versuche waren im wesentlichen schon im April 1920 abgeschlossen. Auf die kürzlich erschienene Arbeit von W. Gross, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 18 (1924) konnte nicht mehr eingegangen werden.

[5]) Physik. Zeitschr. **14**, 516 (1913); Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1304 (1913).

Eisen-Nickel-Funke, der eine etwas gleichmässigere Linienverteilung gab. Es wurden die Linien gleicher Schwärzung in je zwei zusammengehörigen auf der Platte untereinander befindlichen Spektren aufgesucht, die dadurch erzeugt wurden, dass das Lösungsmittel von der Schichtdicke d cm stets die gleiche Zeit t_2 Sekunden, die Lösung bei gleicher Schichtdicke t_1 Sekunden lang belichtet wurde. Durch systematische Anordnung von d und t_1 wurde eine Reihe zusammengehöriger Werte von λ und k erhalten. Die Berechnung der molaren Extinktionen geschah nach der bekannten Formel

$$k = \frac{n}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t_2} .$$

Hier bedeutet k die sogenannte Molarextinktion $= \frac{\varepsilon}{c}$, c die Anzahl Mole pro Liter; ε, der dekadische Extinktionskoeffizient, ist durch die Beziehung $J = J_0 10^{-\varepsilon d}$ definiert, $\frac{J}{J_0}$ ist das Intensitätsverhältnis von durchgelassenem und auffallendem Licht, d die Schichtdicke in Zentimeter. Die Aufnahmen geschahen durchweg auf Extrarapidplatten von Hauff, für die der Schwarzschildsche Faktor n zu 0·93 ermittelt wurde; die Platten wurden dabei stets in gleicher Weise mit Metolhydrochinon entwickelt, ausserdem wurden für jede Konzentration in der Regel zwei vollkommen voneinander unabhängige Messreihen gemacht, die nachher gemittelt wurden, so dass die Messgenauigkeit mit ± 10 ÅE eher zu niedrig als zu hoch angegeben sein dürfte.

Die Ergebnisse für Kupfersulfat sind nun in der folgenden Tabelle 1 enthalten[1]). Mit zunehmender Frequenz wachsen die k-Werte beträchtlich, und zwar bei allen untersuchten Verdünnungen; in 0·01 mol. Lösung wurde z. B. für λ 2280 ein Wert von über 370 beobachtet. Doch sind diese hohen Werte weniger genau und bedürfen noch einer Nachprüfung; aber ein Maximum der Absorption konnte im Ultravioletten bisher noch nicht erreicht werden. Die graphische Darstellung der k-Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge gibt die Fig. 1. Die mittlere Verschiebung der Absorptionskurve bei einer zehnfachen Verdünnung der Lösung beträgt für $k < 15$ etwa -70 ÅE, für $k = 15$—30 etwa -95 ÅE, für $k > 30$ etwa -120 ÅE.

Um dem Einwand zu begegnen, dass die in verdünnten Lösungen beobachteten Abweichungen etwa ausschliesslich durch hydrolytische

[1]) Bei einer Wiederholung der Messungen wurden für 0·01 und 0·05 mol. $CuSO_4$ grössere k-Werte erhalten. Mit einer Nachprüfung ist Herr Marx im Münsterschen Institut beschäftigt. Siehe die Nachschrift am Ende dieser Arbeit.

Tabelle 1.

k	Wellenlängen in ÅE für				
	$c = 0.5$	$c = 0.1$	$c = 0.05$	$c = 0.01$	0.005
7.30				2847	2878 ($k = 5.6$)
8.87	2910	2897	2871	2839	
10.20				2825	
11.20	2892	2869	2842	2810	2775
12.8				2778	
14.5	2871	2840	2819	2760	2733
17.7				2726	
18.7	2840	2805	2770	2718	
24.1	2791	2767	2736	2688	2654
29.6	2760		2717	2655	2626
33.2				2630	
37.3	2733	2715	2685	2619	2578
44.4				2583	2525 ($k = 47.9$)
56.0	2675	2663	2621	2550	2494
72.4	2630	2608	2560	2497	2456
90.0				2448	
93.0		2555		2433	2426
112.0				2400	
130.0		2450	2420	2388	2376

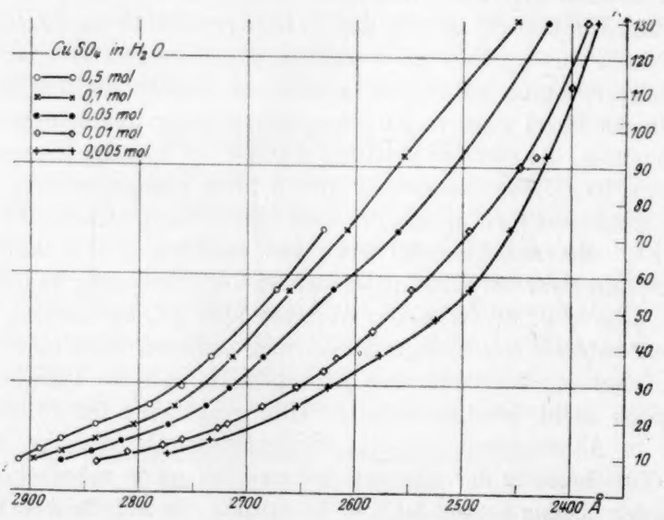


Fig. 1.

Dissoziation bedingt seien, wurde eine Lösung von Kupfersulfat ($c = 0.01$) mit einem Zusatz von Schwefelsäure ($c = 0.01$) photometriert. Die den k-Werten entsprechenden Wellenlängen sind in der folgenden Tabelle 2 verzeichnet, λ_1 bezieht sich auf die Lösungen mit, λ_2 auf die ohne Schwefelsäure.

Tabelle 2.

k	11·2	18·7	29·6	56·0	72·4	93
λ_1	2808	2703	2658	2551	2480	2418
λ_2	2810	2718	2655	2550	2497	2433

Analoge Werte wurden für $c = 0{\cdot}1$ mol. $CuSO_4$ erhalten. Die Differenzen sind in beiden Fällen nur gering, so dass der optische Effekt der zweifellos vorhandenen Hydrolyse nicht erheblich sein kann.

Im Gegensatz hierzu übt konzentrierte Schwefelsäure auf Kupfersulfat eine bedeutende optische Wirkung aus, die darin besteht, dass die Absorption im langwelligen Teile abnimmt und schliesslich im Roten ganz verschwindet, während sie im Ultravioletten eine beträchtliche Verstärkung erfährt. Kupfersulfat ($c = 0{\cdot}01$) in Wasser (a) und bei Gegenwart von etwa 94 %iger Schwefelsäure als Lösungsmittel (b) zeigt folgende Absorptionsverhältnisse (siehe auch Fig. 3), auf die später noch einzugehen sein wird.

Tabelle 3.

	k	8·87	14·48	18·66	24·10	37·30	72·4	93·0	130·0	186·0
a	λ	2839	2760	2718	2688	2619	2497	2433	2388	2331
b	λ	3440	3400	3380	3360	3275	3085	3035	2976	2823

b) Da im Gebiete längerer Wellen die k-Werte verschiedener Beobachter nicht unbeträchtlich differieren[1]), haben wir die im Ultraviolett untersuchten Lösungen des Kupfersulfates auch im Gebiete $\lambda\lambda$ 5460—6600 mit Hilfe des König-Martensschen Spektralphotometers gemessen. Da die Beschaffung streng monochromatischen Lichtes genügender Intensität und Anzahl der Wellenlängen im Rot mit Schwierigkeiten verbunden ist, wurde als Lichtquelle der Nernstbrenner benutzt und bei möglichst engem Objektiv- und Okularspalt gearbeitet[2]). Eine Konzentrationsabhängigkeit der k-Werte ist, wie die folgende Tabelle 4 lehrt, nicht festzustellen, die Zahlen weisen nirgends einen bestimmten Gang auf und können deshalb gemittelt werden. Zum Vergleich sind die von Grünbaum[3]) ermittelten Molarextinktionen beigefügt, mit denen unsere Werte befriedigend übereinstimmen, jedoch hat Grünbaum nur bei einer Konzentration $c = 0{\cdot}6158$ gemessen.

1) Vgl. F. Grünbaum, Ann. d. Physik (4) **12**, 1008 (1903).

2) Siehe hierzu besonders F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Physik (4) **12**, 984 (1903).

3) Vgl. F. Grünbaum, Ann. d. Physik (4) **12**, 1008 (1903).

Tabelle 4.

λ	c = 0·5	c = 0·1	c = 0·05	c = 0·01	Mittel	Messungen v. Grünbaum	
	k	k	k	k		λ	k
6600	3·632	3·579		3·474	3·560		
6510	2·954	2·942	3·040	3·932	2·964	656	3·267
6450	2·465	2·495	2·530	2·502	2·490	645	2·456
6350	2·114	2·084	2·121	2·050	2·092	637	2·08
6280	1·724	1·753	1·746	1·722	1·731		
6220	1·485	1·455		1·526	1·489	625	1·609
6150	1·220	1·249	1·234	1·248	1·244	617	1·350
6090	1·050	1·076	1·062	1·106	1·074	610	1·16
6010	0·885	0·879	0·897	0·874	0·882	601	0·89
5950	0·728	0·740	0·761	0·768	0·749		
5893	0·627	0·619	0·633	0·646	0·631	590	0·652
5820	0·515	0·511	0·538	0·519	0·518		
5778	0·473	0·500	0·457	0·466	0·472	578	0·472
5760	0·457	0·482	0·455	0·481	0·469		
5460	0·16	0·18	0·10	0·15	0·15		

Wenn so auch die strenge Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im Roten jetzt ausser Frage steht, so ist doch immerhin zu berücksichtigen, dass wir uns hier erst am Anfange des Absorptionsgebietes befinden; jenseits λ 6600 nimmt die Absorption weiter zu und erreicht an der Grenze zum Ultraroten ein Maximum, um dann langsamer wieder abzunehmen, das Hauptabsorptionsgebiet liegt also im nahen Ultraroten. Hier liegt aber nur eine orientierende Messung von Houstoun[1]) vor, die bei relativ kleiner Dispersion (Steinsalzprisma) nur für eine Konzentration gemacht worden ist. Der Verlauf der Absorptionskurve wurde von ihm etwa bis 2 μ verfolgt. Wir mussten deshalb zur endgültigen Lösung der Frage nach der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes unsere Messungen auch auf das Ultrarote ausdehnen. Die hierfür benutzte Apparatur wird an anderer Stelle[2]) ausführlich beschrieben werden, hier mögen die folgenden kurzen Angaben genügen: Als Spektrometer diente ein vorzüglicher Teilkreis von Töpfer, ferner ein 45° Quarzprisma in der Wadsworthanordnung[3]) konstanter Ablenkung (Spiegel parallel der Basisfläche). Als Lichtquelle kam nur der Nernstfaden in Betracht. Verwendet wurde ein Zeisssches Thermoelement nach der Konstruktion von W. Voege[4]) und ein Panzergalvanometer nach Paschen, Empfindlichkeit etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Amp/SkT. Die Spalt-

1) Proc. Roy. Soc. Edinburgh vol. 32, I, 40 (1912).

2) Th. Dreisch, Diss., Bonn. Herr Dreisch hat uns in dankenswerter Weise bei den Messungen im Ultraroten unterstützt.

3) F. Wadsworth, Phil. Mag. (5) **38**, 337 (1894).

4) Physik. Zeitschr. **22**, 119 (1921).

breiten wurden so gewählt, dass ein Spektralbereich von etwa 150 bis 200 ÅE auf das Thermoelement fiel, je nach Spektralgebiet und Absorption lagen so die Ausschläge zwischen 10 und 180 Skalenteilen bei einer Inkonstanz des Nullpunktes von etwa 1—2 SkT. Die Wellenlängen wurden einerseits aus der bekannten Dispersionskurve des Quarzes berechnet, andererseits auch mit Hilfe der bereits häufig gemessenen Absorptionskurve des Wassers kontrolliert, so dass hier eine Genauigkeit von etwa 0·01 μ erreicht sein dürfte. Den Verlauf der Absorption für zwei verschiedene Konzentrationen, $c = 1$ mol. ($d = 0{\cdot}072$ cm) und $c = 0{\cdot}05$ mol. ($d = 1$ cm), zeigt nun Tabelle 5 und Fig. 2[1]. Hierzu sei bemerkt, dass die Messpunkte in der Regel noch dichter gelegt wurden, die Tabelle enthält aus Zweckmässigkeitsgründen nur einen Teil dieser Messpunkte, dass ferner die Werte unterhalb 0·8 μ nicht denselben Grad der Zuverlässigkeit besitzen als die anderen, da hier sowohl die Energiekurve des Nernststiftes, als auch die Absorption sehr steil abfällt. Immerhin ist der Anschluss an die wesentlich genaueren visuellen Messungen durchaus befriedigend. Bei 1·5 μ macht

Tabelle 5.

λ	$CuSO_4$			$CuCl_2$	
μ	$c = 1$ mol.	$c = 0{\cdot}05$ mol.	Mittel	$c = 0{\cdot}05$ mol.	$c = 1$ mol.
0·664	3·9	5·0	$4{\cdot}4_5$		4·0
0·680	5·8	5·5	$5{\cdot}6_5$		4·6
0·703	6·9	6·7	6·8		7·0
0·730	8·9	8·9	8·9		9·3
0·755	11·0	10·3	$10{\cdot}6_5$	9·2	12·8
0·785	12·2	11·8	12·0		13·9
0·813	12·3	12·4	$12{\cdot}3_5$		15·4
0·845	12·1	12·2	$12{\cdot}1_5$	11·7	22·1
0·875	11·8	11·3	$11{\cdot}5_5$	11·3	—
0·920	11·6	10·1	$10{\cdot}8_5$	10·0	20·3
0·960	9·5	8·7	9·1	8·5	20·2
1·000	7·9	7·9	7·9	8·4	18·0
1·042	7·0	7·2	7·1	6·8	16·7
1·088	5·6	6·0	5·8		14·7
1·133	4·9	5·0	$4{\cdot}9_5$		13·0
1·180	4·0	4·2	4·1		11·0
1·227	3·6	3·5	$3{\cdot}5_5$		9·9
1·275	3·1	3·2	$3{\cdot}1_5$		8·4
1·323	2·4				7·3
1·370	2·0				6·2
1·415	1·7				5·2
1·468	1·4				3·0
1·521					2·9
1·576					2·3

[1]) Die Abszissen der Fig. 2 bedeuten μ.

sich die erste starke Wasserbande störend bemerkbar, so dass es keinen grossen Zweck hat, die Messungen in das Absorptionsgebiet des Wassers hinein auszudehnen. Auch hier zeigt sich nun die Übereinstimmung beider Messreihen: eine Verdünnung um das 20fache vermag keine messbare Änderung der ultraroten Absorption des Kupfersulfates hervorzurufen.

Mit diesen Messungen ist man nun über den ganzen Verlauf der Absorption der Kupfersulfatlösungen im Gebiet 1·5—0·2 μ ziemlich gut orientiert. Auf das Maximum ($k = 12·5$) an der Grenze zwischen Rot und Ultrarot bei 0·82 μ und dem Gebiete schwacher Absorption im Sichtbaren, wo das Beersche Gesetz strenge Gültigkeit hat, folgt ein Bezirk grösster Durchlässigkeit im Blau, während nach kurzen Wellen die Absorption wieder erheblich ansteigt, um im kurzwelligen Ultraviolett gegen λ 2300 etwa den 30—40fachen Betrag der maximalen Absorption im Rot zu erreichen, ohne dass ein Maximum der Absorption hier zu erkennen ist. Gleichzeitig finden sich hier beträchtliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Für die theoretischen Betrachtungen — etwa im Sinne der Drudeschen Dispersionstheorie — wäre es von Interesse, zu erfahren, ob im Gebiet λ 2000 etwa ein derartiges zweites Absorptionsmaximum liegt oder ob es sich hier — was nach dem Verlaufe der Kurven wahrscheinlicher ist — um eine intensive Grenzabsorption handelt, die gewissermassen mit den Absorptionskanten (Serienenden) in den Röntgen- und Linienspektren verglichen werden kann, und dort nach der bekannten Einsteinschen Beziehung $e \cdot V = h\nu$ mit der Ionisierungs- bzw. Anregungsspannung in Beziehung gesetzt wird.

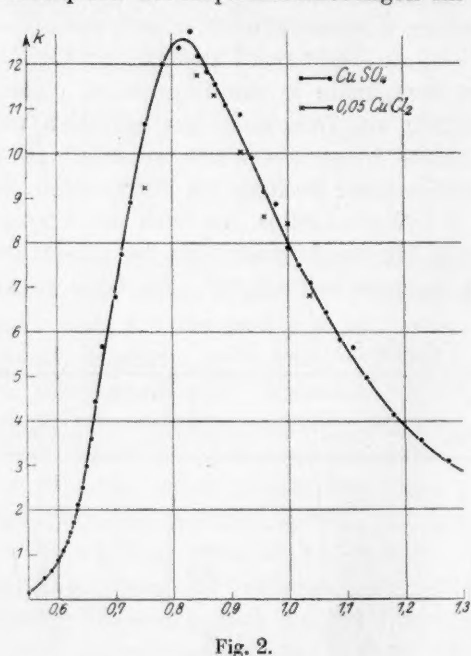


Fig. 2.

Über die Gestalt der Absorptionskurven sei noch folgendes bemerkt: Im Ultravioletten lässt sich der Absorptionsverlauf am besten

durch eine reine e-Funktion darstellen, doch ist dies der typische Verlauf derartiger Grenzabsorptionen, die alle stark exponentiell ansteigen. Für die Absorptionskurve im Ultraroten kommen Formeln, wie sie aus der Drudeschen Dispersionstheorie folgen, in keiner Weise in Betracht. Allerdings war eine gute Übereinstimmung hier auch nicht zu erwarten, da diese Formeln eine einzige Eigenfrequenz der Molekülschwingungen voraussetzen, während wir hier es sicher mit einem komplizierten Bandenspektrum zu tun haben, bei denen statistische Betrachtungen über die Häufigkeit der einzelnen Quantenübergänge mitspielen müssen. Die beiden Kurvenäste vom Maximum nach langen und kurzen Wellenlängen hin lassen sich dann auch relativ gut durch Formeln darstellen, die der Wienschen bzw. der Rayleighschen Strahlungsformel nachgebildet sind. Näher auf diesen Punkt einzugehen, würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

2. Messungen bei Kupferchlorid.

Der bei Kupferchlorid wiederholt untersuchten starken Abweichung vom Beerschen Gesetz im optischen Spektrum geht ein analoger Effekt im ultravioletten Gebiet parallel, der wesentlich stärker ist als der beim Sulfat gefundene. Eine Übersicht über die mehr orientierenden Messungen[1]) gibt die folgende Tabelle 6 und Fig. 3.

Tabelle 6.

k	Wellenlängen in ÅE für $c = 1{\cdot}0$	$c = 0{\cdot}1$	$c = 0{\cdot}01$
5·60	3590		
11·20	3393		
14·48	3325		
24·10	3240	2880	2687
37·3	3160	2835	2605
56·0	3090		
72·4	3055	2705	2436
93·0	3005	2682	2392
130·0	2980	2620	2363

Die k-Werte wachsen wieder mit abnehmender Wellenlänge. Mit Zunahme der Konzentration tritt eine ganz erhebliche Erhöhung der Molarextinktionen auf, nämlich eine durchschnittliche Verschiebung der Kurven von 340—270 ÅE bei 10facher Konzentrationsänderung; man hat den Eindruck, dass bei konzentrierten Lösungen des Chlorids sich

[1]) Die nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

die ultraviolette Absorption bis ins Sichtbare verschiebt, wodurch infolge von Absorption im Violett und Blau die grüne Farbe der konzentrierten Kupferchloridlösungen hervorgeht. Mit zunehmender Verdünnung nähert sich, wie zu erwarten, das Absorptionsspektrum des

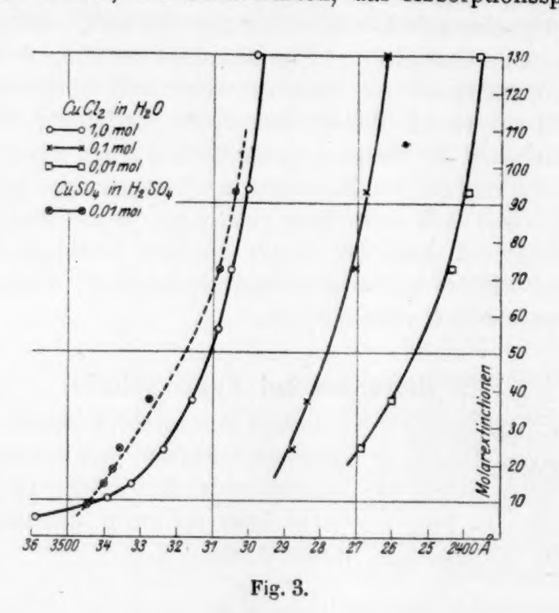


Fig. 3.

Chlorids dem des Sulfats; schon in 0·01 mol. Lösung sind die Unterschiede gering, bei der Konzentration $c = 0{\cdot}005$ kehrt sich das Verhältnis um, hier absorbiert, wie die folgenden Zahlen ersehen lassen, das Chlorid schwächer als das Sulfat.

Tabelle 7.

k	22·93	29·62	37·08	43·05	47·93	58·77
λ_1	2658	2626	2582		2525	2490
λ_2	2597	2565	2533	2511	2490	2450

λ_1 bezieht sich auf $CuSO_4$ $c = 0{\cdot}005$ (vgl. Nachschrift), λ_2 auf $CuCl_2$ $c = 0{\cdot}005$. Nimmt man also auch hier an, dass in unendlich grosser Verdünnung die Absorption als reine Ionenfarbe unabhängig vom Anion ist, so wäre daraus zu folgern, dass bei $CuSO_4$ selbst für $c = 0{\cdot}005$ diese Grenzabsorption noch keineswegs erreicht ist.

Die Messungen von Müller[1]) im Sichtbaren lassen vermuten, dass hier die Abweichungen vom Beerschen Gesetz lediglich durch das Heranrücken der ultravioletten Absorption und durch die hier eintretende Überlagerung beider Absorptionen bedingt werden, denn diese Abweichungen, d. h. die Differenzen $k_c - k_\infty$, nehmen nach dem roten Spektralende zu rasch ab. Diese Vermutung konnte im Ultraroten aber keineswegs bestätigt werden. Auch hier wurden die beiden Konzentrationen $c = 0{\cdot}05$ mol. und $c = 1$ mol. analog wie beim Kupfersulfat untersucht. Die erste Konzentration besass ganz die Farbe der Kupfersulfatlösungen (Messungen im Sichtbaren unterblieben hier bei dem mehr orientierenden Charakter der Messungen) und auch die Extinktionskoeffizienten im Ultraroten (vgl. Tabelle 5) schmiegen sich ganz der Kupfersulfatkurve an, so dass mit dieser Konzentration die Farbe des Kupriions praktisch bereits erreicht ist. Um bei der konzentrierteren Lösung $c = 1$ mol. die Bildung von anionischen Komplexen zu fördern, wurde diese mit 0·5 mol. HCl angesetzt. Die Lösung hatte die tiefgrüne Farbe konzentrierter $CuCl_2$-Lösungen. Während nun die Absorption unterhalb 0·8 μ im wesentlichen[2]) dieselbe geblieben ist, hat sie sich jenseits des Maximums ganz beträchtlich verstärkt, nämlich etwa um das 2—2½ fache des Betrages (Tabelle 5). Hier zeigt sich, wie wichtig es war, auch beim Kupfersulfat das ultrarote Gebiet mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Zu der Übereinstimmung der Kurven für $\lambda < 0{\cdot}8\ \mu$ sei noch bemerkt, dass bei dem sehr steilen Verlauf der Absorptionskurve bereits eine kleine Verschiebung der Absorption um einige 0·01 μ nach langen Wellen hin, wie sie auch im Maximum angedeutet zu sein scheint, die beiden Absorptionskurven zur Deckung bringen würde. Nähere Untersuchungen über die Absorption von $CuCl_2$-Lösungen müssen einer weiteren schon in Angriff genommenen Arbeit vorbehalten bleiben.

3. Was die Ursachen der Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei Kupfersulfatlösungen nun anbetrifft, so liegt es nahe, sie chemischen Veränderungen in der Lösung zuzuschreiben[3]); es kommen hier besonders zwei Vorgänge in Frage: a) Bildung bzw. Zerfall verschiedener Hydrate, b) Autokomplexbildung. Für die letztere spricht das in gewisser Beziehung analoge Verhalten des Kupferchlorids, bei dem in

[1]) Ann. d. Physik (4) **12**, 767 (1903); **21**, 515 (1906).
[2]) Über die Genauigkeit der Messungen gilt das beim Kupfersulfat Gesagte.
[3]) Siehe hierzu Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 362 (1910).

konzentrierter Lösung sicher anionische Komplexe vorhanden sind, die sich unter anderem im Ultravioletten durch starke Zunahme der Absorption mit Erhöhung der Konzentration verraten. Es liegt nahe, bei Kupfersulfatlösungen analoges anzunehmen; danach würden konzentrierte Lösungen, ausser Kationen wie $[Cu\,4H_2O]^{\cdot\cdot}$, in geringem Umfange auch kupferhaltige Anionen, etwa $[SO_4CuO_4S]''$, enthalten, welch letztere wahrscheinlich noch hydratisiert etwa nach $[(SO_4)_2Cu(H_2O)_n]''$ anzunehmen sind. Die augenfällige optische Konstanz am roten Ende des Spektrums würde sich dann so erklären, dass hier die Kationen und die in geringer Anzahl vorhandenen kupferhaltigen Anionen im Gegensatz zu $CuCl_2$ gleich stark absorbieren.

Für Autokomplexbildung sprechen auch die bei den elektrolytischen Überführungsversuchen an Kupfersulfat erhaltenen Zahlen; die Überführungszahl des Kupfers nimmt mit steigender Konzentration nicht unerheblich ab[1]).

Auch in den Lösungen des Kupfersulfats in starker Schwefelsäure sind wahrscheinlich Komplexe vorhanden, doch dürften die Verhältnisse hier weniger einfach liegen. Die auf Zusatz steigender Mengen von Schwefelsäure zu Kupfersulfat einsetzende auffällige Abnahme der Absorption im sichtbaren Spektrum[2]) (Messungen im Ultraroten liegen noch nicht vor) hängt offenbar mit einer Dehydratation zusammen: mit abnehmendem Wassergehalt werden die festen Hydrate des Kupfersulfats zunehmend heller, das kristallisierte wasserfreie Kupfersulfat ist bekanntlich farblos[3]). Nach Verdrängung des Wassers aus dem hydratischen Komplex, etwa $[Cu\,4H_2O]$, dürfte dann die Bildung von anionischen SO_4 haltigen Komplexen (jedoch von anderer Zusammensetzung wie im Wasser) erfolgen.

Schwierigkeiten bereitet immerhin noch die Erklärung der Farblosigkeit des wasserfreien Kupfersulfats, hier scheint eine kürzlich von Fajans[4]) entwickelte Vorstellung einen Fortschritt zu bedeuten, die annimmt, dass das Cupriion $Cu^{\cdot\cdot}$ an sich farblos ist und dass die blaue Farbe des Hydrats auf eine Deformation der Elektronenhülle des

---

1) Siehe die Literatur bei Donnan in Abegg-Auerbach; an der Veränderung der Überführungszahl kann allerdings auch Änderung der Hydratation schuld sein.

2) Die noch genauer untersucht wird.

3) Mit der Untersuchung des festen Sulfats im Ultraviolett ist begonnen worden; es hat ein Interesse, festzustellen, ob die den Lösungen des Sulfats in konzentrierter Schwefelsäure charakteristische starke Absorption im Ultraviolett auch dem festen Anhydrid eigen ist.

4) Naturwissenschaften **11**, 165 (1923).

Wassers infolge der Annäherung des Kations zurückzuführen ist. Ob sich die Abweichungen vom Beerschen Gesetz schliesslich restlos durch Annahme chemischer Vorgänge erklären lassen, ist eine Frage von aktueller Bedeutung, die hier nur gestreift werden soll. Bekanntlich folgert Livens[1]), allerdings auf der Drude-Lorentzschen Dispersionstheorie fussend, dass das Beersche Gesetz ein Grenzgesetz ist, das bei grosser Dichte des absorbierenden Stoffes versagt. Auf Grund quantentheoretischer Betrachtungen kommt neuerdings Weigert[2]) u. a. für gesättigte anorganische Komplexe[3]) zu der Auffassung, dass Abweichungen vom Gesetz von Beer nicht notwendig durch chemische Veränderungen (Komplexzerfall) bedingt werden, sondern dass merkliche Absorptionsverschiebungen schon durch die Gegenwart von Nachbarteilchen (bei Komplexen von überschüssigem Neutralteil) stattfinden können. Es ist hier jedoch nicht der Ort, auf das Für und Wider dieser verschiedenen Ansichten näher einzugehen.

---

1) Physik. Zeitschr. **14**, 841, 1050, 1271 (1913).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 414 (1922).
3) Zu denen auch die Aquoverbindungen wie $[Cu\,4\,H_2O]SO_4$ gehören.

Bonn und Münster, März 1924.

Nachschrift.

Bei erneuter Untersuchung der 0·01 und 0·05 mol. Kupfersulfatlösung wurden λ-Werte erhalten, die sich von den in der Tabelle 1 gegebenen um durchschnittlich 45 bzw. 22 Einheiten unterscheiden, wie folgende Zahlen ergeben:

$\varepsilon =$	11·2	14·5	18·7	24·1	29·6	37·3	56·0	72·4	93·0
0·01 mol. $CuSO_4$	2844	2802	2768	2733	2698	2666	2594	2532	2482
0·05 „ $CuSO_4$	2856	2825	2802	2767	2747	2709	2646	2581	2520

Danach rücken die Absorptionskurven (Fig. 1) für diese beiden Konzentrationen weiter nach Rot, und ähnliches gilt wahrscheinlich für die anderen Konzentrationen; eine Untersuchung darüber ist begonnen. Auch an Stelle der λ-Werte unter *a* (Tabelle 3) sind die höheren Werte zu setzen. Wir überzeugten uns, dass die λ-Werte einer 0·01 mol. $CuSO_4$-Lösung bei Gegenwart von H_2SO_4 (siehe Tabelle 2) nicht wesentlich verändert werden.

Die Messgenauigkeit bei den untersuchten Kupferlösungen an Ultraviolett ist allgemein geringer als früher angegeben.

Die Gitterstruktur des rhombischen Schwefels.

Von

H. Mark und E. Wigner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 24.)

I. Einleitung.

Wenn man einen Blick auf die Tabelle der Elemente wirft, deren Struktur bisher bestimmt worden ist, so sieht man, dass hauptsächlich die hochsymmetrischen Strukturen bekannt sind, da zu ihrer Bestimmung eine geringere Zahl experimenteller Feststellungen bereits hinreicht, während die Bestimmung niedrigsymmetrischer Strukturen grössere Schwierigkeiten bereitet. Bei kubischen (tetragonalen, hexagonalen) Elementarkörpern hat man nämlich nur eine bzw. zwei Achsenlängen zu bestimmen, während z. B. im rhombischen System, deren drei festgelegt werden müssen. Darauf ist es wohl zurückzuführen, dass bisher — abgesehen von Kohlenstoff und Silicium — nur Metallstrukturen gut erforscht sind.

Nun sind aber eben die Elemente aus der 5., 6. und 7. Reihe des periodischen Systems, also hauptsächlich *P*, *S*, *J* solche, deren Strukturen den Chemiker am meisten interessieren. Erstens weiss man hier aus rein chemischen Ursachen (Dampfdichte, osmotischer Druck in Lösungen und Verwandtes), dass die Atome zu Molekülen vereinigt sind und es ist sicher nicht ohne Interesse zu sehen, ob und wie dies in der räumlichen Anordnung der Beugungszentra zum Ausdruck kommt. Zweitens sind hier mehrere allotrope Modifikationen gefunden worden, so dass sich in diesen Fällen die Möglichkeit des Studiums

eines Umwandlungspunktes durch Vergleich der beiden Gitter ergibt[1]). Die genaue Untersuchung der beim Umwandlungspunkt obwaltenden Verhältnisse könnte nämlich neues Material zur Beurteilung der Bindung der Atome im Gitter an den Tag fördern.

Unsere Wahl fiel von allen hier in Betracht kommenden Elementen deshalb auf den α-Schwefel, weil davon grosse und schön ausgebildete Kristalle vorlagen, die für die von uns verwendete Methode notwendig waren. Auch weiss man ziemlich sicher, dass der Schwefel in der 8., also rhombisch-bipyramidalen, Kristallklasse kristallisiert[2]). Sir W. H. Bragg[3]) hat auch die Identitätsperioden des Schwefels schon im Jahre 1914 zu bestimmen versucht und von K. Weissenberg und dem einen von uns[4]) waren bereits an kleinen Kriställchen eine Reihe von Drehdiagrammen aufgenommen worden, welche die Braggschen Achsenlängen bestätigten, der Annahme einer Basisflächenzentrierung dieses Elementarkörpers jedoch widersprachen. Da bereits in diesen Aufnahmen einige (allerdings sehr schwache) Punkte auftraten, die mit den gefundenen Achsen ($a = 5{\cdot}3$ Å, $b = 6{\cdot}4$ Å, $c = 12{\cdot}2$ Å) im Widerspruch standen, schien es uns notwendig, an grossen, schön ausgebildeten Kristallen die Untersuchung fortzusetzen.

II. Das verwendete Material und die verwendete Methode.

Für die Untersuchung standen uns drei schön ausgebildete Schwefelkristalle zur Verfügung; zwei hiervon waren natürlich und stammten aus Girgenti[5]), während der dritte ein künstlich aus CS_2 gezüchtetes Exemplar war.

Ausserdem verfügten wir zur Herstellung von Drehdiagrammen über eine grosse Zahl gut ausgebildeter kleiner Kriställchen von 1 bis 2 mm Grösse.

An den grossen Einkristallen fanden sich die in der Tabelle 1 enthaltenen Kanten und Ebenen wohlausgebildet.

---

1) Vgl. die von Westgren am Eisen durchgeführte Untersuchung. Zeitschr. f. physik. Chemie **102** (1922).

2) Herrn Prof. Dr. A. Johnsen verdanken wir den Hinweis, dass auch die rhombisch-bisphenoidische Klasse in Betracht zu ziehen sei.

3) W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 575 (1914).

4) Zeitschr. f. Elektrochemie (1923).

5) Den einen verdanken wir der Güte des Herrn Prof. F. Becke in Wien, den anderen haben uns die Herren Prof. A. Johnsen und C. Belowski in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1.

Kanten	Ebenen
[010]	(001)
[110]	(010)
[101]	(011)
[011]	(111)
	(113)

Da es zur Vermessung des Elementarkörpers darauf ankam, alle drei Achsenlängen aus Drehdiagrammen direkt zu bestimmen und zur Kontrolle, sowie zur sicheren Feststellung des Bravais-Gitters auch die drei Flächendiagonalen und die Raumdiagonale direkt nach der Polanyischen Gleichung zu vermessen, mussten Schichtliniendiagramme um [100], [010], [001], [110], [101], [011], [111] angefertigt werden. Vier dieser Richtungen waren nach Tabelle 1 als Kanten ausgebildet, also leicht zu justieren, von den anderen dreien liess sich [001] ebenfalls sehr leicht einstellen, da die darauf senkrechte Ebene (001) gut ausgebildet war. [100] haben wir dadurch eingestellt, dass die in (001) auf [010] senkrechte Richtung aufgesucht wurde; während die Einstellung von [111] etwas schwieriger zu bewerkstelligen war.

Ausser der Bestimmung dieser Identitätsperioden wollten wir aber auch sämtliche wichtigen Ebenen nach der Braggschen Gleichung zur Reflexion bringen, um über den Intensitätsabfall der verschiedenen Ordnungen sowie über das Fehlen von Interferenzen dieser wichtigsten Netzebenen sicheren Aufschluss zu erhalten. Es wurden also sämtliche in Tabelle 1 aufgeführten Ebenen direkt zur Reflexion gebracht; das als Wachstumsfläche niemals auftretende vordere Pinakoid (100) wurde durch Anschleifen freigelegt.

In der Literatur finden sich über das Gitter des rhombischen Schwefels die beiden bereits zitierten Angaben, welche die Schwierigkeiten erkennen liessen, die sich einer sicheren Bestimmung in den Weg stellen würden. Es sind dies grosse Perioden als Kanten des Elementarkörpers, niedrige Symmetrie und das „schlechte Reflexionsvermögen“ des Schwefelatoms.

Die von Bragg angegebenen Perioden sind: $a = 5{\cdot}3$, $b = 6{\cdot}4$, $c = 12{\cdot}2$ Å, über das Reflexionsvermögen findet sich bei Bragg folgende Angabe[1]): „die vom Schwefel gelieferten Spektra sind alle schwach, besonders im Falle der (101) Ebene und in keinem Falle sind Spektra von höherer Ordnung als der ersten aufgefunden worden.“

1) W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London (A) 89, 575 (1914).

Die Umgehung dieser Schwierigkeiten gelingt dadurch, dass man das schlechte Reflexionsvermögen durch ausgiebige Beleuchtung (grosse Intensität des Primärstrahles, lange Beleuchtungsdauer) kompensiert.

Grosse Kantenlängen eines Elementarkörpers bewirken bei gegebener Strahlung, dass die niedrig indizierten Interferenzen sich in der Nähe des Durchstosspunktes anhäufen und besonders bei niedriger Symmetrie sehr bald eine Vieldeutigkeit in der Zuordnung von reflektierenden Ebenen zu den gemessenen Linien auftritt. Um dies zu verhindern, haben wir eine Kamera mit sehr grossem Durchmesser ($d = 30$ cm) gewählt und als monochromatisches Licht im Gegensatz zu Bragg, welcher Molybdän ($\lambda = 0{\cdot}712$) verwendete, Kupfer ($\lambda = 1{\cdot}54$)

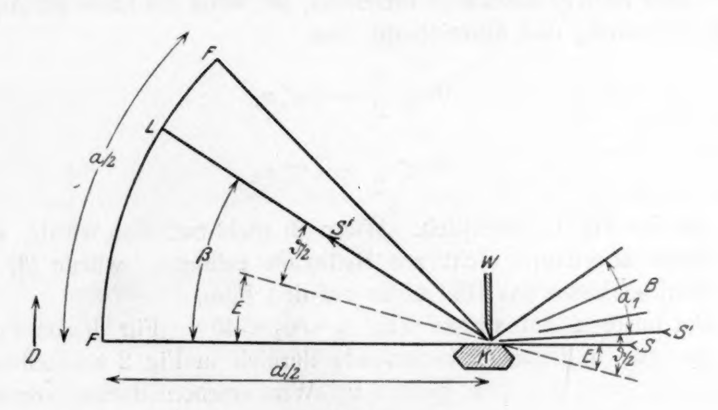


Fig. 1.

gebraucht. Durch Anwendung der Schneidenmethode gelang es fernerhin, scharfe Linien (vgl. etwa die Fig. 5 um [110]) zu erzielen, deren Vermessung grosse Genauigkeit gewährte. Ausserdem wurde der Kristall immer nur um einen bestimmten Winkel und nicht um 360° gedreht, so dass von vornherein nur wenige, ganz bestimmte Ebenen zur Reflexion gelangten. Hierdurch wurde erreicht, dass in keinem Falle bezüglich der Indizierung eine Zweideutigkeit möglich war. Die verwendete Kamera, welche der Seemannschen nachgebildet war, und die Rechenmethode seien im folgenden kurz beschrieben.

Ein Kristall K (Fig. 1) wurde mit einer bestimmten Ebene, der „eingestellten Ebene“, gegen eine Platte W gelehnt und mit dem konvergenten Bündel B von monochromatischen Röntgenstrahlen beleuchtet. Als Blende dient die Wolframplatte W, die gegen das Kristall

gerichtet ist. Der Film F war in der Entfernung von $\frac{d}{2} = 15$ cm in einer Zylinderfläche von der Höhe von etwa 10 cm ausgespannt. Die Spitze der Blende W war in etwa $^1/_{10}$ mm Entfernung von der Oberfläche des Kristalls, so dass die Linien etwa diese Breite hatten.

Der Öffnungswinkel des Röntgenstrahlenbüschels sei α_1, des Films α_2. Die reflektierende Netzebene schliesse mit der Richtung SF den Winkel ε ein. Ist dann $\frac{\vartheta}{2}$ der Glanzwinkel dieser Ebene, so erscheint das Bild ihrer Linie L unter dem Winkel β, wo

$$\beta = \varepsilon + \frac{\vartheta}{2} \tag{1}$$

ist. Dafür dass es überhaupt erscheine, ist (wenn die Linie am Äquator liegt) notwendig und hinreichend, dass

$$0 < \frac{\vartheta}{2} - \varepsilon < \alpha_1 \tag{2}$$

$$0 < \frac{\vartheta}{2} + \varepsilon < \alpha_2 \tag{3}$$

wie aus der Fig. 1 ersichtlich. Wenn (2) nicht zutreffen würde, würde die Ebene überhaupt nicht zur Reflexion gelangen; würde (3) nicht zutreffen, so käme das Bild nicht auf den Film.

Bei unseren Aufnahmen war $\alpha_1 \sim \alpha_2 \sim 45°$. Für diesen Fall ist der für uns in Betracht kommende Bereich in Fig. 2 schraffiert gezeichnet. Wir ersehen daraus, dass die Ebene höchstens den Winkel von $22^1/_2°$ mit der „eingestellten Ebene" einschliessen darf, der Glanzwinkel dem absoluten Wert nach grösser sein muss, als der Winkel ε zwischen den beiden Ebenen und dass die Summe der Absolutwerte der beiden Winkel $\frac{\vartheta}{2} + \varepsilon$ kleiner sein muss als 45°. Diese Bedingungen erwirkten, dass die Linien unzweideutig indizierbar waren.

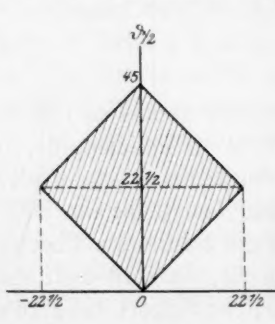


Fig. 2.

Das „konvergente Strahlenbündel B" wurde so erzeugt, dass wir die ganze in Fig. 1 abgebildete Vorrichtung um die Achse O um α_1 in der Richtung D durch ein Uhrwerk drehen liessen, während der Strahl in Wirklichkeit immer nur in der Richtung S (mit einem Öffnungswinkel von etwa 5°) kam.

Wenn etwa (uvw) die „eingestellte Ebene" war, und etwa $[hkl]$ die Drehrichtung darstellte, so wurden zunächst zur Indizierung des Äquators die Winkel $\varepsilon_1 \ldots\ldots \varepsilon_i$ zwischen den Ebenen (rst), für welche $hr + ks + lt = 0$, und der Ebene (uvw) berechnet nach der Formel

$$\cos \varepsilon_{rst} = \frac{1}{J_{uvw} J_{rst}} \left(\frac{ur}{a^2} + \frac{vs}{b^2} + \frac{wt}{c^2} \right), \tag{4}$$

wobei

$$J_{uvw} = \sqrt{\frac{u^2}{a^2} + \frac{v^2}{b^2} + \frac{w^2}{c^2}} \tag{5}$$

$$J_{rst} = \sqrt{\frac{r^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2} + \frac{t^2}{c^2}} \tag{6}$$

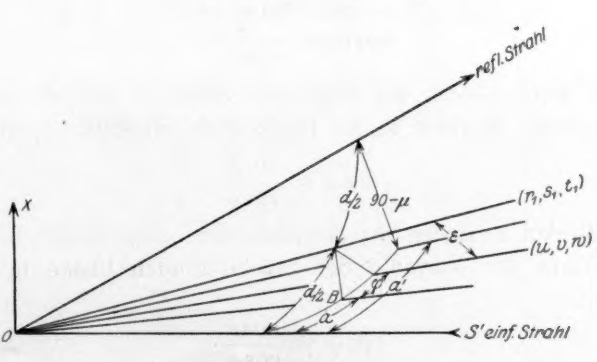


Fig. 3.

ist. Diese Formeln gelten nur für einen rhombischen Elementarkörper mit den Achsen a, b und c. Dann wurden aus ihrer Gesamtheit diejenigen ausgewählt, welche im Verein mit ϑ_{rst} die Bedingungen (2) und (3) erfüllten. ϑ_{rst} wurde hierbei nach der quadratischen Form

$$\sin^2 \frac{\vartheta_{rst}}{2} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{r^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2} + \frac{t^2}{c^2} \right) \tag{7}$$

berechnet. Diese Methode hat also die Kenntnis der Achsen a, b und c zur Voraussetzung. Da die Kantenlängen des Elementarkörpers vorher in unabhängiger Weise durch die Polanyische Gleichung

$$J = \frac{n\lambda}{\cos \mu} \tag{8}$$

(wobei J die Identitätsperiode, also in diesem Falle die Kantenlänge, $\lambda = 1{\cdot}54$ die Wellenlänge des Lichtes, $90^\circ - \mu$ den Winkelabstand vom Äquator und n die Ordnungszahl der Schichtlinien bedeuten) bestimmt worden war, war sie anwendbar.

Für die Indizierung der Schichtlinie (Fig. 3, dabei ist die Drehachse, mit OX gekennzeichnet, vertikal angenommen) wurden wiederum zunächst die Winkel ε bestimmt, welche die auf der ersten Schichtlinie auftretenden Ebenen $(r_1 s_1 t_1)$, für welche $hr_1 + ks_1 + lt_1 = 1$, mit (uvw) bilden. Die Winkel, welche die Normalen der Ebenen $(r_1 s_1 t_1)$ mit der Drehrichtung einschliessen, sind

$$\cos(90^\circ - c) = \frac{1}{J_{r_1 s_1 t_1}} \cdot \frac{hr_1 + ks_1 + lt_1}{\sqrt{h^2 a^2 + k^2 b^2 + l^2 c^2}}. \tag{9}$$

Der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Projektion B der Ebenennormalen in die Horizontale ist

$$\cos a = \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\cos c}. \tag{10}$$

Die Winkel, welche der einfallende Strahl S mit den Projektionen der reflektierten Strahlen in die Horizontale einschliesst, sind:

$$\cos a' = \frac{\sin \vartheta}{\sin \mu}. \tag{11}$$

Die Winkel zwischen der Normale der „eingestellten Ebene" und der Projektion der Normale der reflektierenden Ebene in die Horizontale ist:

$$\cos \varphi = \frac{\cos \varepsilon}{\cos c}. \tag{12}$$

Aus diesen berechnet sich der horizontale Winkelabstand der Linie vom Durchstosspunkt am Film

$$\varsigma = 90^\circ - a' + a \pm \varphi. \tag{13}$$

Der vertikale Abstand ist durch die Schichtlinienbeziehung gegeben.

III. Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe.

Die Strukturbestimmung erfolgte in drei Schritten. Zunächst wurden durch Drehdiagramme um die Hauptachsen die Identitätsperioden in diesen Richtungen, d. h. die Grösse des Elementarkörpers festgestellt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die den verschiedenen Schichtlinien entsprechenden doppelten Schichtlinienabstände unter $2e$, die ctg des Öffnungswinkels des Schichtlinienkegels unter $\frac{e}{r}$, der cos dieses Winkels unter $\cos \mu$ und die daraus berechneten Identitätsperioden unter J aufgetragen.

Das Diagramm der Tabelle 2 ist in Fig. 4 abgebildet.

Tabelle 2.

Drehdiagramm um [001] (Fig. 4).

Nr.	$2e$	$\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	J	Mittel
I	9·5	0·0633	0·0633	24·48	
II	19·5	0·1300	0·127	24·62	
III	29·5	0·1968	0·192	24·40	
IV	40·0	0·2670	0·259	24·60	$24{\cdot}56_2$
V	49·5	0·330	0·313	24·63	
VI	61·0	0·406	0·375	24·65	

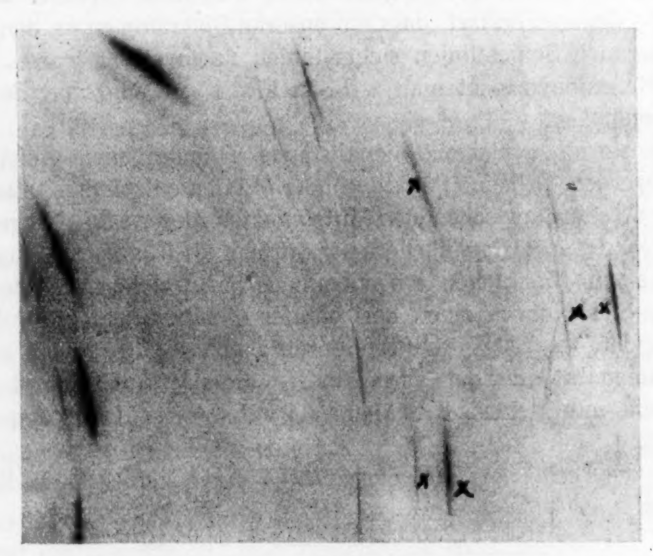


Fig. 4.
Drehdiagramm um die c-Achse mit *Cu*-Strahlung aufgenommen.

Tabelle 3.

Drehdiagramm um [010].

Nr.	$2e$	$\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	J	Mittel
I	18·0	0·120	0·119	12·92	
II	37·0	0·246	0·238	12·88	12·87
III	57·0	0·380	0·360	12·80	

Tabelle 4.
Drehdiagramm um [100].

Nr.	$2e$	$\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	J	Mittel
I	22·0	0·147	0·144	10·62	
II	45·0	0·300	0·288	10·62	10·61
III	66·5	0·443	0·400	10·60	

Das röntgenographisch gefundene Achsenverhältnis ist somit 0·820 : 1 : 1·900; es stimmt mit dem goniometrischen 0·8109 : 1 : 1·9005[1]) hinreichend überein. Wie man sieht, sind die Achsen genau doppelt so gross als die von Bragg gefundenen, was seine experimentelle Begründung dadurch erfährt, dass auf unseren Diagrammen an den Stellen der ungeraden Schichtlinien sicher Linien nachweisbar waren. Einige solche Reflexionen sieht man z. B. in Fig. 4, sie sind dort durch ein x hervorgehoben.

Die einzelnen Schichtlinienabstände konnten nicht leicht vermessen werden, da keine Punkte, sondern Linien entstanden. Es musste also der Abstand zwischen den Mittelpunkten dieser Linien abgeschätzt werden. Zur grösseren Sicherheit wurden noch andere Diagramme um dieselben Richtungen aufgenommen, bei welchen aus dem einfallenden Strahl durch einen horizontalen Schlitz ein niedriger Bereich ausgeblendet, so dass die Interferenzen beinahe punktförmig und die Schichtlinienabstände gut vermessbar wurden. Auch durch Drehdiagramme mit kleinen Kriställchen wurden diese Identitätsperioden überprüft.

Aus der Dichte des Schwefels 2·037[2]) ergab sich, dass im Elementarkörper

$$\frac{10{\cdot}61 \cdot 12{\cdot}87 \cdot 24{\cdot}56 \cdot 10^{-24} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}{32{\cdot}07},$$

das ist etwa 129 Atome, enthalten sind. Diese Zahl ist später dadurch verbessert worden, dass die (001)-Ebene — wie wir sehen werden — erst in 8. Ordnung auftritt, was einer achtfachen Unterteilung der c-Achse entspricht. Die Anzahl der Teilchen im Elementarkörper muss also durch 8 teilbar sein, was die Zahl 128 festlegt.

Nach derselben Methode wurden durch Drehung um [011], [101], [110] die Identitätsabstände in der Richtung der Flächendiagonalen

[1]) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. 1, 26.
[2]) P. v. Groth, loc. cit.

bestimmt. Es ergab sich, dass der Elementarkörper allseitig flächenzentriert ist, da die bezüglichen Abstände halb so gross sind, als die aus den Achsen berechneten. Ein Diagramm um [110], welches mit MoK_{α}-Strahlung aufgenommen wurde, ist in Tabelle 5, ein mit *Cu*-Strahlung aufgenommenes in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 5.
Drehdiagramm um 110.

Nr.	$2e$	$\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	J	Mittel
I	4·8	0·0839	0·0839	8·32	
II	9·7	0·170	0·168	8·30	8·35
III	14·4	0·252	0·245	8·44	
IV	19·0	0·332	0·315	8·34	

In ähnlicher Weise wurde mit Kupferstrahlung für die Identitätsperioden in der Richtung [101] 13·22, in der Richtung [011] 13·93 gefunden, während die aus den Achsen berechneten Längen 26·60 bzw. 27·7 sind. (Für [110] findet man aus den Achsen 16·38.)

Eine Drehung um die Raumdiagonale [111] bewies, — wie ja vorauszusehen war —, dass der Elementarkörper nicht raumzentriert ist; (gefunden 29·25, berechnet 29·6).

Nun wurden die Linien in sämtlichen Diagrammen identifiziert; zunächst auf dem Äquator. In den folgenden Tabellen sind bei beob. bzw. ber. die beobachteten bzw. berechneten Werte der Winkelentfernungen vom Durchstosspunkt eingetragen. Der Durchstosspunkt wurde von einer Linie aus genau bestimmt, die dann in Klammern eingesetzt ist. Wie auf S. 402, Formel (1) abgeleitet, ist der Winkelabstand am Äquator

$$\beta = \varepsilon + \frac{\vartheta}{2}, \tag{1}$$

wo $\frac{\vartheta}{2}$ einfach den halben Glanzwinkel und ε den Winkel zwischen der Ebene, die zur Reflexion kam, und der „eingestellten Ebene“ bedeutet.

Der Winkel $\frac{\vartheta}{2}$ wurde nach der bekannten quadratischen Form bestimmt und zwar

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}005255\,h^2 + 0{\cdot}003585\,k^2 + 0{\cdot}000986\,l^2.$$

Tabelle 6.

Äquator bei der Drehachse [110]. Eingestellte Ebene (001). (Fig. 5).

Indizierung	$(008)_\alpha$	$(0016)_\alpha$	$(008)_\beta$	$(0016)_\beta$	$(1\,1\,11)_\alpha$
beob.	(14·5)	30·2	13·1	27·0	5·5
ber.	(14·5)	30·2	13·1	26·9	5·5

Indizierung	$(1\,1\,11)_\beta$	$(1\,1\,13)_\alpha$	$(1\,1\,15)_\alpha$	$(2\,2\,20)_\beta$
beob.	3·5	11·7	17·4	19·3
ber.	3·5	11·7	17·4	19·4

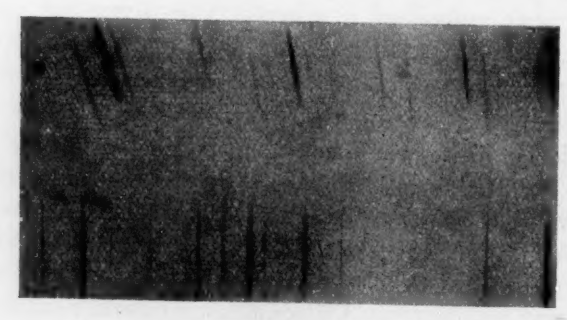


Fig. 5a.

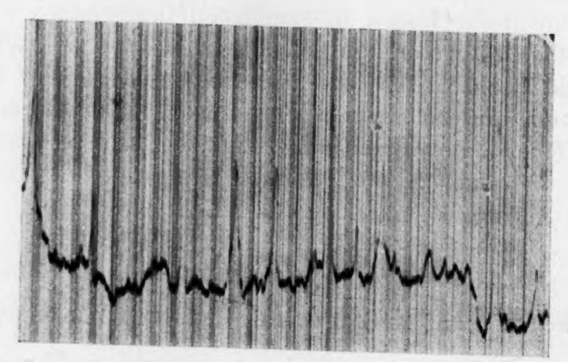


Fig. 5b.

Drehdiagramm um die [110]-Richtung mit *Cu*-Strahlung. Eingestellte Ebene war (001).

Eine zur sicheren Vermessung und quantitativen Intensitätsverwertung angefertigte Photometrierung dieses Diagrammes befindet sich unter 5b; sie ist im bezug auf das Originaldiagramm seitenverkehrt.

Tabelle 7.

Äquator bei der Drehung um [110]. Eingestellte Ebene (111). (Fig. 6.)

Indizierung	$(111)_\alpha$	$(222)_\alpha$	$(333)_\alpha$	$(444)_\alpha$	$(555)_\alpha$
beob.	5·7	11·5	17·55	23·7	29·7
ber.	5·7	11·5	17·4	23·5	29·8
Indizierung	$(553)_\alpha$	$(331)_\alpha$	$(442)_\alpha$	$(111)_\beta$	$(222)_\beta$
beob.	21·9	4·55	13·7	5·15	10·4
ber.	21·7	4·5	13·5	5·1	10·3
Indizierung	$(333)_\beta$	$(331)_\beta$	$(442)_\beta$		
beob.	15·75	2·85	11·0		
ber.	15·6	2·8	11·2		



Fig. 6a.

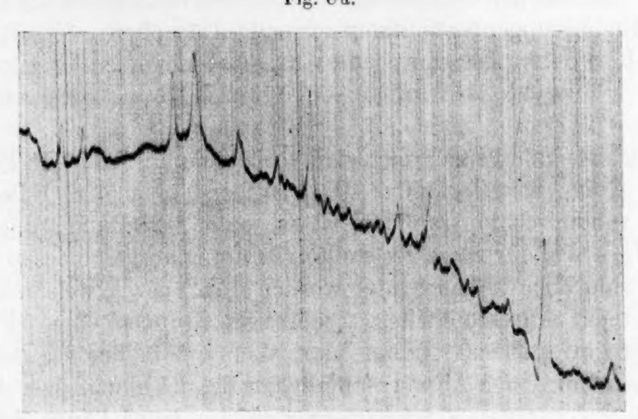


Fig. 6b.

Drehdiagramm um die [110]-Richtung mit *Cu*-Strahlung. Eingestellte Ebene war (111).

Die Photometrierung befindet sich unter 6b. Bei dieser Aufnahme konnte der Nullpunkt — unabhängig von den Linien — aus der *Br*- und *Ag*-Absorptionskante bestimmt werden.

Des weiteren sei die Auswertung einer Schichtlinie mitgeteilt.

Tabelle 8.
Schichtlinie bei der Drehachse [110]. Eingestellte Ebene (001). (Fig. 6).

Indizierung	(119)	(119)	(1 1 11)	(1 1 13)	(1 1 15)
beob.	11·45	18·55	16·4	25·4	29·4
ber.	11·4	18·6	16·2	25·4	29·4

Indizierung	(028)	(0 2 10)	(2 0 10)
beob.	6·6	31·95	8
ber.	6·5	32·05	8·2

Die β-Linien sind hier nicht angeführt, da sie von den α-Linien durch ihre etwas tiefere Lage leicht zu unterscheiden sind. Die Lage des Nullpunktes war vom Äquator her bekannt.

Auf dieselbe Weise wurden sämtliche in den 7 Drehdiagrammen auftretenden Linien indiziert.

IV. Bestimmung der Raumgruppe.

Der Statistik der auftretenden Netzebenen entnehmen wir zunächst für die Raumgruppenbestimmung folgende Tatsachen:

1. Bipyramiden mit lauter ungeraden Indizes besitzen normales R; (111), (335), (1 1 11), (1 1 13) dagegen treten (112), (211) usw. nicht auf.
2. Die Röntgenperioden des vorderen und seitlichen Pinakoids sind viertelprimitiv; (001) tritt erst in achter Ordnung auf.

Die rhombisch bipyramidale Klasse enthält 28 Raumgruppen, von denen $V_h^{25} - V_h^{28}$ durch die Feststellung 1. streng ausgeschlossen werden, denn es sind Ebenen beobachtet worden {(111) usw.}, welche in diesen Gruppen nicht auftreten dürften. Die übrigen Gruppen $V_h^1 - V_h^{24}$ bleiben zur Diskussion stehen. Nimmt man aber den in der Tabelle 5 und in dem nachfolgenden Absatz enthaltenen Befund hinzu, dass die Identitätsperioden auf den Flächendiagonalen die halbe Länge der Hypotenusen besitzen, so gelangt man zu einem allseitig flächenzentrierten Elementarkörper. Dieses Ergebnis steht mit der Feststellung 1. in völliger Übereinstimmung, denn die experimentell gefundenen Auslöschungen sind gerade diejenigen, welche von den beiden allseitig flächenzentrierten Raumgruppen gefordert werden. Es sind nunmehr V_h^{23} und V_h^{24} übrig. Zwischen diesen liesse sich streng unterscheiden, wenn man ein Pinakoid in zweiter Ordnung beobachtet hätte. Dies

ist aber nicht der Fall; vielmehr sind zwei Pinakoide erst in vierter, das dritte in achter Ordnung vorhanden. Auf Grund dieser Erscheinung kann man zwar zu der Aussage kommen, dass die Gruppe V_h^{24} die gefundenen Verhältnisse am besten wiedergibt; es ist aber nicht möglich V_h^{23} streng auszuschliessen, weil die Auslöschung von (200), (020) und (002) eine durch die Freiheitsgrade der Struktur bedingte sein könnte. Auch wäre es möglich, dass bei besonders langen Expositionen doch Andeutungen dieser Ebenen auftreten könnten. Da wir aber auf verschiedenen Diagrammen von sehr hoch indizierten Ebenen [z. B. (2, 2, 20)] die α-, α'-, β- und γ-Linien noch sicher feststellen konnten, so ist die Auslöschung jedenfalls eine sehr weitgehende und es sind keinerlei experimentelle Anhaltspunkte für eine gegenteilige Auffassung vorhanden. Demgemäss wollen wir bei der Lokalisierung der Punktlagen nur die Gruppe V_h^{24} diskutieren.

Unter der Annahme, dass Schwefel bisphenoidisch kristallisiert, ergibt sich nur die allseitig flächenzentrierte Gruppe V^7.

In V_h^{24} sind nun 128 S-Atome zu lokalisieren. Der einfachste Fall ist der, dass vier verschiedene S-Atome da sind, die sich in allgemeinen Punktlagen befinden. Wenn es mehr als vier verschiedenartige S-Atome gibt, kommt noch eine Reihe von Möglichkeiten hinzu, bei welchen sowohl in allgemeinen als auch in speziellen Lagen Atome zu lokalisieren sind. Wir wollen im folgenden nur den Fall von vier ungleichwertigen S-Atomen diskutieren.

Es sind also vier konstituierende Punkte S_1, S_2, S_3 und S_4 zu lokalisieren. Die Koordinaten für eine allgemeine Punktlage sind[1]):

$$[[m, n, p]] \quad [[m+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, p]] \quad [[m+\tfrac{1}{2}, n, p+\tfrac{1}{2}]] \quad [[m, n+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2}]]$$
$$[[\overline{m}, n, p]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, p]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{1}{2}, \overline{n}, p+\tfrac{1}{2}]] \quad [[\overline{m}, \overline{n}+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2}]]$$
$$[[\overline{m}, n, \overline{p}]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, \overline{p}]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{1}{2}, n, \overline{p}+\tfrac{1}{2}]] \quad [[\overline{m}, n+\tfrac{1}{2}, \overline{p}+\tfrac{1}{2}]]$$
$$[[m, n, \overline{p}]] \quad [[m+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, \overline{p}]] \quad [[m+\tfrac{1}{2}, \overline{n}, \overline{p}+\tfrac{1}{2}]] \quad [[m, \overline{n}+\tfrac{1}{2}, \overline{p}+\tfrac{1}{2}]]$$
$$[[\overline{m}+\tfrac{1}{4}, \overline{n}+\tfrac{1}{4}, \overline{p}+\tfrac{1}{4}]] \quad [[m+\tfrac{1}{4}, n+\tfrac{1}{4}, \overline{p}+\tfrac{1}{4}]]$$
$$[[m+\tfrac{1}{4}, \overline{n}+\tfrac{1}{4}, p+\tfrac{1}{4}]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{1}{4}, n+\tfrac{1}{4}, p+\tfrac{1}{4}]]$$
$$[[\overline{m}+\tfrac{3}{4}, \overline{n}+\tfrac{3}{4}, \overline{p}+\tfrac{1}{4}]] \quad [[m+\tfrac{3}{4}, n+\tfrac{3}{4}, \overline{p}+\tfrac{1}{4}]]$$
$$[[m+\tfrac{3}{4}, \overline{n}+\tfrac{3}{4}, p+\tfrac{1}{4}]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{3}{4}, n+\tfrac{3}{4}, p+\tfrac{1}{4}]]$$
$$[[\overline{m}+\tfrac{3}{4}, \overline{n}+\tfrac{1}{4}, \overline{p}+\tfrac{3}{4}]] \quad [[m+\tfrac{3}{4}, n+\tfrac{1}{4}, \overline{p}+\tfrac{3}{4}]]$$
$$[[m+\tfrac{3}{4}, \overline{n}+\tfrac{1}{4}, p+\tfrac{3}{4}]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{3}{4}, n+\tfrac{1}{4}, p+\tfrac{3}{4}]]$$
$$[[\overline{m}+\tfrac{1}{4}, \overline{n}+\tfrac{3}{4}, \overline{p}+\tfrac{3}{4}]] \quad [[m+\tfrac{1}{4}, n+\tfrac{3}{4}, \overline{p}+\tfrac{3}{4}]]$$
$$[[m+\tfrac{1}{4}, \overline{n}+\tfrac{3}{4}, p+\tfrac{3}{4}]] \quad [[\overline{m}+\tfrac{1}{4}, n+\tfrac{3}{4}, p+\tfrac{3}{4}]]$$

[1]) P. Niggli, Geometr. Kristallogr. d. Diskontinuums, Leipzig 1919, S. 215.

Die Struktur besitzt also die Freiheitsgrade

$$m_1,\ n_1,\ p_1,\ m_2,\ n_2,\ p_2,\ m_3,\ n_3,\ p_3,\ m_4,\ n_4,\ p_4,$$

und

$$\frac{S_2}{S_1},\ \frac{S_3}{S_1},\ \frac{S_4}{S_1}$$

die Verhältnisse der Reflexionsvermögen. Diese Verhältnisse kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit gleich Eins setzen, da einerseits heteropolare Bindungen zwischen S-Atomen wohl nicht in Frage kommen und andererseits Auslöschungen beobachtet wurden, welche durch die Raumgruppe allein nicht bedingt sind, so dass rationale Unterteilungen durch Ebenen vorkommen müssen, welche sich bei gleicher Atomzahl pro Å² nur dadurch unterscheiden, dass die einen Ebenen z. B. S_1-, die anderen S_2-Atome enthalten; wären die Reflexionsvermögen verschieden, so müsste durch ihre Verschiedenheit die irrationale Unterteilung zufällig gerade kompensiert werden. Nun wurden aber diese Auslöschungen auch noch mit verschiedenen Wellengängen festgestellt, so dass nicht nur die Reflexionsvermögen selbst, sondern auch ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge so geartet sein müsste, dass in jedem der Fälle gerade Kompensation des Parameters eintritt. Da dies aber sehr unwahrscheinlich ist, ist es wohl berechtigt, diese Verhältnisse gleich 1 zu setzen. Es bleiben somit noch 12 Parameter zu bestimmen, wofür der Strukturfaktor herangezogen werden muss. Da eine gleichzeitige Bestimmung sämtlicher Unbekannten ausserordentlich kompliziert wird, sei diese zunächst nur für den p-Parameter durchgeführt. Die quantitative Vermessung der Intensitäten von (0 0 4), (0 0 8), (0 0 12), (0 0 16) und (0 0 24) bei Sr-Strahlung ($\lambda k_\alpha = 0{\cdot}87$ Å, $\lambda k_\beta = 0{\cdot}78$ Å) und Cu-Strahlung ($\lambda k_\alpha = 1{\cdot}54$, $\lambda k_\beta = 1{\cdot}39$) zeigt Tabelle 9.

Der Strukturfaktor für (0 0 4) z. B. lautet:

$$\begin{aligned} F_{004} = S_1\{&4e^{8\pi i p_1} + 4e^{-8\pi i p_1} + 4e^{8\pi i(p_1+\frac{1}{2})} + 4e^{-8\pi i(p-\frac{1}{2})} \\ &+ 4e^{8\pi i(p_1+\frac{1}{4})} + 4e^{-8\pi i(p_1-\frac{1}{4})} + 4e^{8\pi i(p_1+\frac{3}{4})} \\ &+ 4e^{-8\pi i(p_1-\frac{3}{4})}\} + S_2\{4e^{8\pi i p_2} + \cdots\cdots\} + S_3\{\cdots\} \\ &+ S_4\{\cdots\} \\ = 64\,(&S_1\cos 8\pi i p_1 + S_2 \cos 8\pi i p_2 + S_3 \cos 8\pi p i_3 \\ &+ S_4 \cos 8\pi i p_4). \end{aligned}$$

Wenn man

$$S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = S$$

setzt, erhält man hieraus

$$F_{004} = 64\,S(\cos 8\pi i p_1 + \cos 8\pi i p_2 + \cos 8\pi i p_3 + \cos 8\pi i p_4).$$

Tabelle 9.

Indizierung	Intensität mit *Cu*-Strahlung	Intensität mit *Sr*-Strahlung
(004)	0	0
(008)	15	12
(0012)	0	0
(0016)	28	30
(0020)	0	0
(0024)	8	8
(0028)	0	0

Aus der ersten und dritten dieser Intensitäten folgen bereits die fünfte und siebente, wenn man — wie wir es getan haben — annimmt, dass die Reflexionsvermögen der ungleichwertigen *S*-Atome gleich sind. Berechnet man aus den vier ersten Gleichungen p_1 bis p_4, so kommt man zu folgenden Werten:

$$p_1 \sim 0{\cdot}017,$$
$$p_2 \sim 0{\cdot}142,$$
$$p_3 \sim 0{\cdot}047,$$
$$p_4 \sim 0{\cdot}172.$$

Leider stehen keine weiteren Reflexionen zur Verfügung, um die Zuverlässigkeit der p-Werte zu prüfen; sie können daher nur als ein ganz versuchsweiser Ansatz gewertet werden. Denn abgesehen davon, dass keine Ebene als Kontrolle benutzt werden konnte, muss auch darauf hingewiesen werden, dass bei der verwendeten experimentellen Methode die theoretischen Grundlagen der für die Intensität gebrauchten Formel keineswegs einwandfrei sind, da weder die Bohrsche Absorption noch die durch die Reflexion bedingte darin zum Ausdruck kommen. Wir sind damit beschäftigt, durch Verwendung härterer Strahlung mehr Ebenen zur Reflexion zu bringen und dann unter Berücksichtigung der Absorptionsverhältnisse aus Drehdiagrammen um [100] und [010] auch die Werte von m und n gesondert zu bestimmen.

Um über die Möglichkeit, in dem gefundenen Gitter abgeschlossene Gruppen erkennen zu können, etwas zu erfahren, wollen wir noch kurz das Reis-Weissenbergsche Zusammengehörigkeitskriterium darauf anwenden. Hierbei ergibt sich, dass sich höchstens Gruppen von 16 *S*-Atomen zusammenfassen lassen. Das Gitter, welches die Schwerpunkte dieser Gruppen bilden, besteht aus zwei um $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$ gegeneinander verschobenen flächenzentrierten Komplexen; ist also das „rhombische Diamantgitter“.

Zusammenfassung.

Rhombischer Schwefel kristallisiert rhombisch bipyramidal mit den Achsen:

$$a = 10{\cdot}61\,\text{Å},$$
$$b = 12{\cdot}87\,\text{Å},$$
$$c = 24{\cdot}56\,\text{Å},$$

in der Raumgruppe V_h^{24}; der allseitig flächenzentrierte Elementarkörper enthält 128 Atome. In diesem Gitter lässt sich eine Gruppe von höchstens 16 S-Atomen geometrisch zusammenfassen, deren Schwerpunkte ein rhombisches Diamantgitter bilden.

Zur Ableitung des Zusammenhanges zwischen den osmotischen Koeffizienten und den Aktivitätskoeffizienten.

Von

Erling Schreiner.

(Eingegangen am 31. 5. 24.)

In der Gestaltung, die Bjerrum[1]) der neuen elektrolytischen Theorie gegeben hat, spielt der Zusammenhang zwischen den osmotischen Koeffizienten φ und den Aktivitätskoeffizienten f eine hervorragende Rolle. Gestattet doch dieser Zusammenhang in allgemeiner Weise den, für die Behandlung von elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichten wichtigen mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen zu berechnen, wenn man aus irgendeiner osmotischen — z. B. kryoskopischen — Messung den osmotischen Koeffizienten dieser Ionen bestimmt hat.

Nach Bjerrums[1]) erster kurz gehaltenen Ableitung des Zusammenhanges zwischen diesen beiden wichtigen Koeffizienten, hat Brönsted[2]) dieselbe Relation abgeleitet und dann Bjerrum[3]) nochmals die diesbezügliche Thermodynamik ausführlich behandelt. Kürzlich hat auch Debye[4]) sich mit derselben Relation beschäftigt. Alle drei Forscher gelangen zu der ursprünglichen Gleichung von Bjerrum:

$$C\frac{d\ln f}{dC} + 1 = C\frac{d\varphi}{dC} + \varphi. \qquad (1)$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 325 (1918).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **104**, 406 (1923).
[4]) Physik. Zeitschr. **25**, 97 (1924).

Die Richtigkeit dieser Gleichung ist also erschöpfend bewiesen. Doch glaube ich, was das rein formale betrifft, dass eine einfachere und anschaulichere Ableitung möglich ist. Sowohl Bjerrum wie Brönsted und Debye leiten Gleichung (1) ab mittels thermodynamischer Grundgleichungen von Gibbs, indem sie sich des Gibbsschen Potentials bedienen. Die folgende Ableitung habe ich nach dem den Chemikern mehr gewohnten Methode von van't Hoff und Nernst vorgenommen, was vielleicht von einer gewissen didaktischen Bedeutung sein dürfte.

Gegeben sind zwei unendlich grosse Behälter mit Lösungen desselben Elektrolyten von verschiedenen Konzentrationen. Im Behälter I herrscht die endliche Konzentration C, das Molvolumen des Elektrolyten ist V und der osmotische Druck P. In dieser Lösung resultiert also eine interionische Kraft; die Aktivität des Elektrolyten ist hier $a = C \cdot f$. Im Behälter II herrscht die Konzentration C_0 einer unendlich verdünnten Lösung, wo die interionischen Kräfte verschwinden; die Aktivität des Elektrolyten in dieser Lösung ist $a_0 = C_0 \cdot 1 = C_0$. Das Molvolumen des Elektrolyten ist V_0 und der osmotische Druck P_0.

1. Die Aktivität kann nach G. N. Lewis[1]) definiert werden durch die Aktivitätsarbeit:

$$A_a = RT \ln \frac{a}{a_0} = RT \ln \frac{C}{C_0} + RT \ln f = RT \int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} + RT \ln f, \quad (2)$$

welche die maximale Arbeit ist, die gewonnen werden kann bei isothermer und reversibler Überführung eines Mols des gelösten Elektrolyten vom Behälter I bis II.

Diese Überführung kann auf osmotischem Wege vorgenommen werden. Die damit verbundene osmotische Arbeit besteht aus den drei folgenden osmotischen Teilarbeiten. Denkt man sich die beiden Behälter mit semipermeablen Stempeln[2]), die nur das Lösungsmittel durchlassen, in Verbindung gesetzt, so kann man zuerst:

2. Ein Mol des gelösten Elektrolyten aus dem Behälter I isotherm und reversibel entnehmen. Man denke sich eine genügende Menge Lösungsmittel mit der Lösung bzw. dem Stempel in Verbindung gesetzt; infolge des osmotischen Druckes P der Lösung lassen wir den Stempel sich über ein Volumen V isotherm und reversibel bewegen,

---

[1]) Proc. Amer. Acad. **43**, 259 (1907). Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 162 (1908).

[2]) Den Weg über die semipermeablen Stempel können wir auch entgehen, wenn wir in der Weise analogisieren, dass wir uns den Elektrolyten als Gas vorstellen, also im leeren Raum verteilt denken anstatt in einem Lösungsmittel.

wodurch 1 Mol des Elektrolyten sich über diesen Raum verbreitet. Arbeitslos können wir uns eine undurchdringliche Scheidewand an die frühere Stellung des Stempels angebracht denken. Die erste osmotische Teilarbeit, die wir gewinnen, ist:

$$A_0' = PV = \varphi RT, \tag{3}$$

indem wir die interionischen Kräfte der Lösung durch den osmotischen Koeffizienten φ berücksichtigen.

3. Die zweite osmotische Teilarbeit besteht in isothermer und reversibler Verdünnung der entnommenen Menge Lösung von der Konzentration C bis auf die Konzentration im Behälter II, C_0. Diese Verdünnung geschieht in üblicher Weise mittels des semipermeablen Stempels, auf den in jeder Phase der Verdünnung der zwischen P und P_0 variable osmotische Druck lastet. Wir gewinnen hierdurch die Arbeit:

$$A_0'' = RT\int_{C_0}^{C} \varphi \frac{dC}{C}\,. \tag{4}$$

Dieser Gleichung zugrunde liegt die Gleichung der differentialen Arbeit: $dA_0'' = PdV$. Nach Einführung von $V = \frac{1}{C}$ und $P = \varphi CRT$ resultiert durch Integration (4).

4. Die dritte Teilarbeit ist der ersten ähnlich; wir haben das eine Mol des Elektrolyten dem Behälter II isotherm und reversibel zuzuführen. Die Lösung in diesem Behälter wird mit der entnommenen Menge Lösung in Verbindung gesetzt; wir verschieben jetzt den semipermeablen Stempel isotherm und reversibel von aussen her über dem Molvolumen V_0. Wir müssen also eine Arbeit entgegen dem osmotischen Druck P_0 dieser Lösung leisten:

$$A_0''' = P_0 V_0 = RT. \tag{5}$$

In diesem Falle herrschen nämlich in der Lösung keine interionischen Kräfte, d. h. $\varphi = 1$.

Die osmotische Arbeit, die in Summa gewonnen wird, ist:

$$A_0 = A_0' + A_0'' - A_0'''.$$

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik muss die Aktivitätsarbeit und die osmotische Arbeit gleich gross sein: $A_a = A_0$. Das heisst:

$$RT\int_{C_0}^{C}\frac{dC}{C} + RT\ln f = \varphi RT + RT\int_{C_0}^{C}\varphi\frac{dC}{C} - RT$$

verkürzt:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} + \ln f = \varphi + \int_{C_0}^{C} \varphi \frac{dC}{C} - 1$$

differenziiert:

$$\frac{dC}{C} + d \ln f = d\varphi + \varphi \frac{dC}{C}$$

und umgeformt:

$$C \frac{d \ln f}{dC} + 1 = C \frac{d\varphi}{dC} + \varphi. \qquad (6)$$

Dies ist der gesuchte Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten und dem osmotischen Koeffizienten in derselben Form (1) wie sie Bjerrum (loc. cit.) geliefert hat.

Kristiania, Chemisches Laboratorium der Universität.

Der Dissoziationszustand von Säuren in Alkoholen.

Von

Erling Schreiner.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 4. 6. 24.)

Ich habe früher[1]) den Dissoziationszustand schwacher und mittelstarker Säuren in wässerigen Medien nach der neuen elektrolytischen Theorie von Bjerrum behandelt. Späterhin habe ich mich einer ähnlichen Untersuchung der Säuren in Alkoholen, speziell Äthyl- und Methylalkohol, zugewendet. Nachdem nämlich die neue Theorie die Anomalien der ionenreichen wässerigen Lösungen, die aus der klassischen Theorie von Arrhenius folgen, zu erklären vermochte, darf man eine ebensolche Aufklärung der noch grösseren Anomalien nichtwässeriger Lösungen, in casu der alkoholischen, erwarten[2]). Für die Grösse der interionischen Kräfte ist nämlich für dieselben Ionen die Dielektrizitätskonstante des Mediums massgebend, was am einfachsten aus der Interpolationsformel von Bjerrum für den Aktivitätskoeffizienten hervorgeht:

$$-\log f = k \frac{D}{D_m} \sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}}. \qquad (1)$$

Es ist k die Aktivitätskonstante in einem Medium, z. B. Wasser, D die Dielektrizitätskonstante dieses Mediums und D_m die Dielektrizitätskonstante eines anderen Mediums, z. B. Alkohol.

Zur Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse in den Alkoholen kann man sich natürlich derselben Methoden bedienen wie in Wasser. Zunächst schien es mir doch vorteilhaft, das überaus wichtige, grosse

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 181 (1921) und **122**, 201 (1922).
[2]) Vgl. Bjerrum, Zeitschr. f Elektrochemie **24**, 325 (1918).

Versuchsmaterial von H. Goldschmidt[1]) über die Leitfähigkeit der Säuren in Äthyl- und Methylalkohol zu benutzen. Hatte man doch hier Gelegenheit die von Goldschmidt gefundene Nichtübereinstimmung der stärkeren Säuren mit dem Massenwirkungsgesetze näher zu untersuchen.

Die Berechnungen nach der neuen Theorie, die ich für die beiden Alkohole nach diesen Messungen vorgenommen habe, zeigen nunmehr tatsächlich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes, indem man z. B. für eine so starke Säure wie Pikrinsäure, sowohl in Äthyl- wie in Methylalkohol, Gleichgewichtskonstanten für sämtliche Konzentrationen bekommt. Dieser Befund ist auch unabhängig davon, ob Wasser zugegen ist, wodurch die Säuren nach Goldschmidt stärker dissoziiert werden, oder nicht. Die Aktivitätskonstanten der Säureionen, die bei diesen Berechnungen verwendet wurden, wurden in derselben Weise wie früher (loc. cit.) durch die Messungen selbst bestimmt. Ein Umstand war hier aber besonders auffallend, nämlich dass die aus den Versuchen in absoluten Alkoholen bestimmten Aktivitätskonstanten der Ionen k_m anscheinend zu gross sind, indem sie nicht mit den aus den Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Alkohol berechneten übereinstimmen

$$\left(k_m = k\,\frac{D}{D_m}\right).$$

Für Pikrinsäure finde ich nämlich in Äthylalkohol die Summe der Aktivitätskonstanten der Ionen $2k_m = 3{\cdot}7$, während aus dem Durchschnittswert einwertiger Ionen in Wasser $k = 0{\cdot}3$ und dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten sich ergibt:

$$2k_m = 0{\cdot}6\,\frac{81}{26} = 1{\cdot}87.$$

Dieser Umstand dürfte jedoch dadurch seine Erklärung finden, dass die Ionen, speziell das Wasserstoffion, hier in einem anderen Zustand vorliegen als in Alkohol. Denn andererseits ist die gefundene Aktivitätskonstante der Pikrinsäureionen in wasserhaltigem Alkohol kleiner; für 3 norm. Wasser findet man abgerundet $2k_m = 2{\cdot}0$, ein Wert, der den aus den Dielektrizitätskonstanten berechneten näher kommt.

Vergleicht man die Werte der Aktivitätskonstanten in absolutem bzw. in schwach wasserhaltigem Äthylalkohol, wo die Ionen sich in

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914) und **91**, 46 (1916). Abgesehen von HCl sind Messungen für andere Säuren in Methylalkohol noch nicht veröffentlicht worden.

analogen und mehr vergleichbaren Zustande befinden, so finde ich Zahlen, die mit den Dielektrizitätskonstanten dieser Medien übereinstimmen, nämlich

$$\frac{2\,k_m\,(\text{Äthylalkohol})}{2\,k_m\,(\text{Methylalkohol})} = \frac{3{\cdot}5}{2{\cdot}7} = 1{\cdot}30$$

statt

$$\frac{D\,(\text{Methylalkohol})}{D\,(\text{Äthylalkohol})} = \frac{34}{26} = 1{\cdot}31.$$

Die hier besprochenen Berechnungen der Goldschmidtschen Leitfähigkeiten und ihre Anwendung zur Erklärung der Wasserstoffionenkatalyse in den Alkoholen habe ich schon im Sommer 1922 ausgeführt. Sie wurden bis jetzt aber nicht veröffentlicht, teils weil ich auf einige neue und genauere Leitfähigkeitswerte für Methylalkohol seitens Herrn Professor Goldschmidt wartete, teils weil ich nach und nach zu einer neuen Auffassung über die Dissoziation der starken Säuren, speziell der Halogenwasserstoffsäuren in den Alkoholen kam. War doch die Grundlage der eben besprochenen Berechnungen die, dass z. B. HCl in den beiden Alkoholen wie in Wasser vollständig dissoziiert war. Nur unter dieser Voraussetzung konnte man unmittelbar die korrektive Grösse des Leitfähigkeitskoeffizienten $f\mu$ für HCl finden.

Eben erschien aber eine Untersuchung von E. Larson[1]) über die Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung. Da Herr Larson auch die Leitfähigkeitsmessungen von H. Goldschmidt benutzt hat und unsere diesbezüglichen Berechnungen gut übereinstimmen, kann ich mir die Ausführungen für Äthylalkohol ersparen. Die Resultate der Untersuchung für Methylalkohol, die auch in anderer Richtung hin erweitert wird, werde ich demnächst veröffentlichen.

Bei dieser Gelegenheit ist es mir aber von Bedeutung, einige Gründe anzugeben, warum ich die Halogenwasserstoffe, und speziell den Chlorwasserstoff für merkbar unvollständig dissoziiert in sowohl Äthyl- wie in Methylalkohol, ansehe. Zu dieser Auffassung bin ich zuerst gelangt durch das Studium der katalytischen Messungen in Alkohol, die wir ebenfalls H. Goldschmidt[2]) verdanken.

Es handelt sich um die Esterifizierungsgeschwindigkeit schwacher Säuren durch stärkere Säuren wie Trichlorbuttersäure, Trichloressigsäure, Sulfosalicylsäure, Pikrinsäure und der Chlorwasserstoffsäure.

---

[1]) Inauguraldiss. Lund (Schweden).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 233 (1920).

Bjerrum[1]) hat schon triftige Gründe dafür gegeben, dass es sich bei den Esterifizierungsversuchen Goldschmidts in Methylalkohol um eine reine Wasserstoffionenkatalyse handelt, indem die Geschwindigkeit einfach proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist. Dies gilt sowohl für den Fall Pikrinsäure als Katalysator als für Chlorwasserstoff, wenn man annimmt, dass dieser vollständig dissoziiert ist. Die verwendeten Konzentrationen dieser Säure erstrecken sich aber nur bis 0·1 norm. Lösung. Es soll nun gleich bemerkt werden, dass diese einfache Erklärung wohl für die relativ starke Säure Pikrinsäure auch in Äthylalkohol gilt, dass aber die schwächeren Säuren wie Trichlorbuttersäure sich anscheinend nicht so einfach verhalten, indem man hier eine relativ stärkere katalytische Wirkung mit steigender Konzentration dieser Säure findet. Nur erhält man durch Extrapolation auf die Säurekonzentration Null, dieselbe Wirkung wie z. B. für Pikrinsäure. Wie dieser Umstand näher zu erklären ist, lasse ich vorläufig offen stehen[2]).

Bei den folgenden Ausführungen setze ich voraus, dass allein die Wasserstoffionen esterifizierend wirken. Tabelle 1 ergibt eine Übersicht über die esterifizierende Wirkung von Pikrinsäure auf neun schwächere Säuren in Äthylalkohol.

Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante und C_{H^+} die Wasserstoffionenkonzentration nach den besprochenen Leitfähigkeitsberechnungen von Larson und mir. Wie man sieht, ist das Verhältnis $\frac{k}{C_{H^+}}$ für jede esterifizierte Säure konstant[3]). Es ist also hier kaum Platz für eine andere Auffassung, als die, dass die Esterifizierungsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist. Natürlich braucht die Proportionalität nicht mit Notwendigkeit auch für einen anderen Wasserstoffionenbereich zu gelten als den hier vorliegenden; hat man doch in Wasser für die verseifende Wirkung der Wasserstoffionen mit einem extrakatalytischen Effekt zu tun, ebenso wie Brönsteds[4]) und Bjerrums[5]) Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit einen solchen Effekt prinzipiell zugeben.

Wenn ich jetzt voraussetze, dass die Proportionalität auch für

[1]) Loc. cit. S. 326.

[2]) Möglich ist es, dass man bei den schwachen Säuren alle Extrapolationen nach der $\sqrt{}$-Formel vornehmen muss.

[3]) Abgesehen von Nr. 4.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1923).

Tabelle 1. Esterbildung in absolutem Äthylalkohol.
Katalysator: Pikrinsäure.
(Nach Versuchen von H. Goldschmidt und Mitarbeitern.)

1. Essigsäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·165	0·00608	27·2
0·1	0·163	0·00608	26·8
0·05	0·104	0·00383	27·2
0·02	0·0611	0·00212	(28·8)
0·01	0·0370	0·00136	27·2
			27·1

2. Propionsäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·1204	0·00608	19·8
0·05	0·0778	0·00383	20·3
			20·1

3. Buttersäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·0610	0·00608	10·1
0·05	0·0401	0·00383	10·1
0·01	0·0141	0·00136	10·4
			10·2

4. Iso-Buttersäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·0367	0·00608	6·03
0·05	0·0238	0·00383	6·22
0·01	0·0858	0·00136	6·32
			6·19

5. Iso-Valeriansäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·0136	0·00608	2·24
0·05	0·00855	0·00383	2·23
0·01	0·00295	0·00136	2·17
			2·21

6. Trimethylessigsäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·00259	0·00608	0·426
0·05	0·00163	0·00383	0·426
			0·426

7. Hepthylsäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·0622	0·00608	10·2
0·05	0·0386	0·00383	10·1
0·01	0·0140	0·00244	10·3
			10·2

8. Phenylessigsäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·0680	0·00608	11·2
0·05	0·0433	0·00383	11·3
0·01	0·0152	0·00136	11·2
			11·2

9. Phenylpropionsäure.

C_s	k	C_{H^+}	$\frac{k}{C_{H^+}}$
0·1	0·0764	0·00608	12·6
0·05	0·0481	0·00383	12·6
0·025	0·0312	0·00244	12·8
			12·7

Tabelle 2. Esterbildung in absolutem Äthylalkohol.
Katalysator: Chlorwasserstoffsäure.
(Nach Versuchen von H. Goldschmidt und Mitarbeitern.)

1. Essigsäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{27.1}$
0.1	2.308	23.08	0.852
0.05	1.179	23.58	0.870
0.02	0.520	26.00	0.959
0.01	0.267	26.70	0.985
0.001	0.0283	28.3	—

2. Propionsäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{20.1}$
0.1	1.53	15.3	0.762
0.05	0.785	15.7	0.781

3. Buttersäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{10.2}$
0.1	0.782	7.82	0.766
0.05	0.415	8.30	0.813

4. Iso-Buttersäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{6.19}$
0.1	0.437	4.37	0.705
0.05	0.236	4.72	0.763

5. Iso-Valeriansäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{2.21}$
0.2	0.2982	1.49	0.675
0.1	0.1621	1.62	0.733
0.05	0.0821	1.64	0.742

6. Trimethylessigsäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{4.26}$
0.1	0.0362	0.362	0.849
0.05	0.0180	0.360	0.845

7. Hepthylsäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{10.2}$
0.1	0.785	7.85	0.769
0.05	0.0394	7.88	0.772

8. Phenylessigsäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{11.2}$
0.2	1.713	8.576	0.772
0.1	0.924	9.24	0.825
0.05	0.469	9.38	0.838
0.02	0.210	10.5	0.937
0.01	0.112	11.2	1.000
0.001	0.0113	11.3	—

9. Phenylpropionsäure.

C_{HCl}	k	$\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$	$\alpha = \frac{\varkappa}{12.7}$
0.15	1.405	9.38	0.739
0.10	0.954	9.54	0.752
0.05	0.499	9.98	0.786
0.025	0.257	10.29	0.809

bedeutend grössere Wasserstoffionenkonzentrationen gilt, so muss diese Voraussetzung als eine Hypothese angesehen werden. Gestützt wird sie meiner Meinung nach aber dadurch, dass die ohne Zweifel fast vollständige Dissoziation des Chlorwasserstoffs in Methylalkohol dadurch ihre Erklärung — jedenfalls für dieses Medium — bekommt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die esterifizierende Wirkung von HCl in Äthylalkohol nach den Messungen von Goldschmidt[1]) und seinen Mitarbeitern auf dieselben neun schwachen Säuren.

Wie man sieht, ist die Proportionalität hier nicht erfüllt, wenn wir annehmen, dass HCl vollständig dissoziiert ist. Denn die Verhältniszahlen $\frac{k}{C_{HCl}} = \varkappa$ sind für jede Reihe nicht konstant. Also dürfte HCl unvollständig dissoziiert sein. Die aus der Abweichung von Proportionalität mittels den konstanten Mittelzahlen $\frac{k}{C_{H^+}} = z$ für Pikrinsäure errechneten Dissoziationsgrade des Chlorwasserstoffs stehen in der vierten Reihe für jede esterifizierte Säure: $\alpha = \frac{\varkappa}{z}$.

In Tabelle 3 habe ich versucht, die Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffs zu berechnen. Dabei habe ich sämtliche Dissoziationsgrade α

Tabelle 3.
Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffs in Äthylalkohol. Katalysator: $CnHCl$.

C_{HCl}	α	C_J	C_u	$\sqrt[3]{C_J}$	$-\log K$	$-\log K_0$
0·20	0·726	0·1452	0·0542	0·526	0·410	1·33
0·15	0·745	0·1118	0·0382	0·480	0·490	1·32
0·10	0·772	0·0772	0·0228	0·426	0·582	1·33
0·05	0·818	0·0409	0·0091	0·344	0·735	1·34
0·025	0·868	0·0217	0·0033	0·279	0·847	1·34
0·020	0·884	0·0177	0·0023	0·261	0·866	1·32
0·010	0·935	0·00935	0·00075	0·211	0·933	1·30
					($K_0 \simeq 0·05$)	**1·33**

graphisch ausgeglichen; die ausgeglichenen Werte für die höheren Konzentrationen bis 0·05 norm. HCl sind als viel sicherer anzusehen als die, welche für die kleineren Konzentrationen bestimmt wurden. Diese stützen sich nur auf wenige Messungen. Der Berechnung zugrunde liegt das Massenwirkungsgesetz:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 233 (1920).

$$\frac{C_J^2 f^2}{C_u} = K_0.$$

C_J ist die Ionenkonzentration, C_u die Konzentration der undissoziierten Säure und f der gemeinsame Aktivitätskoeffizient des H^+ und Cl^-.

Durch Logarithmierung unter Berücksichtigung von (1), erhält man:

$$-\log K_0 = \log C_u - 2\log C_J + 2k_m \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} = -\log K + 2k_m \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}.$$

K ist die unvollständige Gleichgewichtskonstante im Ostwald-Arrheniusschen Sinne. Die Summe der Aktivitätskonstanten des H^+ und Cl^- wurde wie früher[1]) graphisch bestimmt zu $2k_m = 1{\cdot}75$. Mit diesem Wert bekommt man die Stärkeexponenten $-\log K_0$ die in der letzten Reihe stehen. Nach diesen Zahlen sollte HCl in Äthylalkohol etwa dieselbe Dissoziationskonstante haben wie Dichloressigsäure in Wasser[2]).

Ich möchte nun ausdrücklich betonen, dass diese Bestimmung noch als approximativ und ziemlich unsicher gelten muss, was aus den angegebenen, ungleichmässigen Dissoziationsgraden der Tabelle 2 hervorgeht. Die Unsicherheit betrifft auch den durch die Versuche bestimmten Wert der Aktivitätskonstanten k_m. Nach Larsons und eigenen Leitfähigkeitsberechnungen sowie nach Larsons Potentialmessungen (loc. cit.) sollte man etwa den doppelten Wert erwarten. Andererseits harmoniert der benutzte Wert mit der früher erwähnten Umrechnung mittels der Dielektrizitätskonstanten. Eine Berechnung (Tabelle 4) der Aktivitätskonstanten für H^+ und Cl^- aus der EK der Kette $Hg_1Hg_2Cl_2 \mid HCl \mid H_2$ für Alkohol nach Danner[3]) ergibt — allerdings ohne Berücksichtigung unvollständiger Dissoziation — den Wert $2k_m = 2{\cdot}06$. Für zwei verschieden konzentrierte Lösungen ist nämlich die Differenz der elektromotorischen Kraft dieses Elements bei 25°:

$$\Delta E = 0{\cdot}0591 \log \frac{[a_{H^+} a_{Cl^-}]_1}{[a_{H^+} a_{Cl^-}]_2} = 2 \cdot 0{\cdot}0591 \log \frac{a_1}{a_2}$$

wenn wir die Aktivitäten der H^+ und Cl^- gleich setzen. Nach Einführung von

$$-\log f = k_m \sqrt[3]{C_J},$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 201 (1922).

[2]) Zur Vergleichung der „Stärke" von Säuren in verschiedenen Medien wäre es vielleicht rationeller die unvollständige Gleichgewichtskonstante K bzw. der entsprechende Stärkeexponent $-\lg K$, z. B. für 1 norm. Säurelösung anzugeben, da für die chemische Wirksamkeit hauptsächlich die Wasserstoffionenkonzentration massgebend ist. Als willkürliches Vergleichsmass könnte man auch p_H für 1 norm. Säurelösung verwenden.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2841 (1922).

wo C_J mit Annäherung gleich der totalen Konzentration des HCl gesetzt wird, bekommen wir[1]):

$$k = \frac{\Delta E + 0{\cdot}1182 \cdot \Delta \log C}{0{\cdot}1182 \cdot \Delta \sqrt[3]{C}}\,.$$

Tabelle 4.

Aktivitätskonstante k_m für die Chlorwasserstoffionen in Äthylalkohol. (EK-Messungen der Kette: $Hg, Hg_2Cl_2 \mid HCl \mid H_2$ nach P. S. Danner.)

C_{HCl}	E	ΔE	$\sqrt[3]{C_J}$	k_m
0·3020	0·1175		0·6708	
		0·0151		1·04
0·1703	0·1326		0·5542	
		0·0212		0·99
0·0877	0·1538		0·4443	
		0·0419		1·06
0·0274	0·1957		0·3015	
		0·0275		1·02
0·0139	0·2232		0·2405	
		0·0174		(1·59)
0·00886	0·2406		0·2069	
				1·03

Wenn HCl unvollständig dissoziiert ist, muss ein vollständig dissoziiertes Chlorid die Dissoziation zurückdrängen. Als vollständig dissoziiert können wir noch immer die meisten Salze ansehen, selbst in nichtwässeriger Lösung. Ein Versuch mit 0·1 norm. HCl und 0·4 norm. $LiCl$ in etwa 0·01 norm. wässerigen Alkohol verminderte tatsächlich die Esterifizierungsgeschwindigkeit mit fast 25%. Die Esterifizierungskonstanten waren nämlich nach einem Versuche, den auf meine Bitte Herr Professor Goldschmidt anstellen liess, für die Säure $k = 0{\cdot}889$ und für die Säure plus Salz $k = 0{\cdot}672$. Die Wasserstoffionenkonzentration in der Salzlösung ist demnach

$$C_{H^+} = 0{\cdot}0772\,\frac{0{\cdot}672}{0{\cdot}889} = 0{\cdot}0584,$$

was einer Dissoziationskonstante: $-\log K_0 = 1{\cdot}54$ bzw. $K_0 \simeq 0{\cdot}03$ gibt unter Verwendung derselben Aktivitätskonstante wie früher. Nach diesen wenigen katalytischen Versuchen dürfte also die Dissoziationskonstante von HCl in Äthylalkohol von der Grössenordnung 10^{-2} sein[2]).

---

[1]) Zu bemerken ist noch, dass die einfache Kubikwurzelformel (1) nur für verdünnte Lösungen gültig sein wird. Wahrscheinlich wird sich die Solvatation (speziell der H^+) im weiteren Sinne in ähnlicher Weise geltend machen in Alkoholen wie in Wasser. Siehe Verf., Zeitschr. f. anorg. Chemie **135**, 333 (1924).

[2]) Mit dem doppelten Wert der Aktivitätskonstante (siehe oben) wird die Grössenordnung 10^{-3}.

Nach zwei verschiedenen Methoden lässt sich die Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffs in Wasser abschätzen. — 1. Ist für die nach H. Goldschmidt untersuchten Säuren das Verhältnis der Dissoziationskonstanten in Alkohol und Wasser im Mittel 10^{-6} für die Karbonsäuren und sonst für alle $10^{-5\cdot5}$. Das Ionenaktivitätsprodukt von Alkohol und Wasser steht im selben Verhältnis. Abgerundet dürfte also für diese Fälle mit der Verhältniszahl 10^{-6} gerechnet werden. Die Überführung auf Salzsäure dürfte also, mit einer Dissoziationskonstante von 10^{-2} in Alkohol, $K_0 \simeq 10^4$ in Wasser geben. — 2. Wenn wir die Wasserstoffverbindungen der Sauerstoffreihe und der Halogenreihe vergleichen, haben wir in Wasser

$$\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2S}} \simeq 10^{-9};$$

nehmen wir dasselbe Verhältnis für HF $(K \simeq 10^{-3})$ und HCl an, wird für HCl in Wasser $K_0 \simeq 10^6$. Diese hohen Zahlen, besonders die erste, dürften der Wahrheit ziemlich nahe kommen.

Nach Versuchen, die Professor H. Goldschmidt anstellen liess, zeigen die drei Halogenwasserstoffsäuren in Alkohol dieselbe katalytische Fähigkeit. Sucht man also die Dissoziationskonstante von diesen Säuren in Methylalkohol zu bestimmen, muss man entweder grössere Konzentrationen der Säuren verwenden oder Zurückdrängung der Dissoziation mittels gleichioniger Salze bewirken. Die Tabelle 5 gibt einige Messungen an für $HBr + NaBr$ als esterifizierendes Gemisch und Phenylessigsäure als esterifizierte Säure.

Tabelle 5.
Dissoziationskonstante des Bromwasserstoffs in Methylalkohol. Katalysator: 0·05 norm. $HBr + CnNaBr$.

C_{NaBr}	k	$\alpha = \frac{k}{k_0}$	C_{H^+}	C_u	C_{Ion}	$\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$	$-\log K$	$-\log K_0$
0·00	1·080	1·000	0·05	0·0	0·05	0·368		0·334
0·05	1·028	0·952	0·0476	0·0024	0·0976	0·461	0·288	0·343
0·20	1·000	0·927	0·0464	0·0036	0·2464	0·627	0·503	0·417
0·30	0·980	0·907	0·0454	0·0046	0·3454	0·703	0·532	0·550
0·40	0·941	0·871	0·0436	0·0064	0·4436	0·763	0·482	
							$(K_0 \simeq 0{\cdot}4)$	**0·42**

Die Säure selbst wurde in 0·05 norm. Lösung als vollständig dissoziiert angenommen; rechnet man versuchsweise mit

$$2\,k_m \simeq 1{\cdot}75\,\frac{26}{34} \simeq 1{\cdot}35$$

ergibt sich $-\log K_0 = 0{\cdot}4$, d. h. $K_0 = 0{\cdot}4$. Diese Konstante ist ungefähr 10 mal grösser als die für *HCl* bzw. *HBr* in Äthylalkohol, ein Verhältnis, das mit dem Goldschmidtschen Befunde bezüglich der Stärke anderer Säuren in den beiden Alkoholen übereinstimmt. Für die Halogenwasserstoffe dürfen wir also vorläufig eine Dissoziationskonstante in Methylalkohol von der Grössenordnung 10^{-1} annehmen.

Da ich aber auf das quantitative Resultat der angeführten wenigen Versuche und Berechnungen, wie gesagt, vorläufig wenig Gewicht lege, möchte ich zuletzt einige weitere Gründe anführen für die prinzipielle Auffassung der unvollständigen Dissoziation der Halogenwasserstoffe. Was zuerst das Medium Wasser betrifft, so zeigen bekanntlich die drei Halogenwasserstoffe Tensionen, die in der Reihe *HCl—Br—J* abnehmen; dies kann schwerlich anders gedeutet werden, als durch die Gegenwart von undissoziierten Säuremolekülen in der wässerigen Lösung. Die Dissoziation in Wasser dürfte deshalb nur unter Voraussetzung eines etwa gleichen Teilungsverhältnisses der drei Halogenwasserstoffe zwischen den beiden Phasen in derselben Reihenfolge zunehmen, wie es die Theorie von Kossel[1]) verlangt. Da weiter die Tension von *HCl* über Alkohol[2]) noch grösser ist als über Wasser, dürfte diese Tatsache[3]) auf noch kleinere Dissoziation in diesem Medium deuten.

Am deutlichsten spricht aber meiner Meinung nach das optische Verhalten von *HCl* in Wasser und verschiedenen organischen Medien für unvollständige Dissoziation. Die Molekularrefraktion dieser Säure nimmt nämlich, wie von Wasastjerna[4]) in anderer Verbindung hervorgehoben, nach Messungen von Gladstone und Hibbert[5]) stetig ab in den Medien: Wasser, Methyl-, Äthyl-, Amyl-, Kaprylalkohol, Äthyl- und Amyläther, während Salze wie Lithiumchlorid[6]) in verschiedenen Medien wie Wasser, Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol konstante Refraktion zeigen. Die Refraktion nimmt auch ab mit steigender Konzentration und nähert sich in verdünnten Lösungen der organischen Medien demselben Wert wie in mässig konzentrierter wässeriger Lösung, wo die Dissoziation noch als vollständig anzusehen ist.

Andererseits konvergiert die Refraktion bei grossen Konzentrationen gegen den Wert, der für flüssigen (bzw. gasförmigen) Chlor-

---

1) Siehe z. B. Kossel: Valenzkräfte und Röntgenspektren. Springer, Berlin 1924.
2) Jones, Lapworth und Lingford, Journ. Chem. Soc. **103**, 252 (1913).
3) Etwa gleiches Teilungsverhältnis vorausgesetzt.
4) Inauguraldiss., Helsingfors 1920.
5) Journ. Chem. Soc. **71**, 827 (1897).
6) Zusammenstellung von Chéneveau: Compt. Rend. **142**, 1520 (1906).

wasserstoff gilt. In Amyläther, wo die Dissoziation wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante am kleinsten sein soll, ist sogar die Refraktion identisch mit der für flüssigen Chlorwasserstoff. Die erwähnten Messungen von Gladstone und Hibbert eignen sich kaum für quantitative Berechnungen. Ein Paar vorläufige Messungen, die ich für HCl in den beiden Alkoholen mit dem einfachen Pulfrichapparat anstellen liess, bestätigten aber qualitativ ihre Angaben, und stehen in gutem Einklang mit dem katalytischen Befunde.

Nach diesen Ausführungen bleibt nur übrig mitzuteilen, dass ich die vollständigere Untersuchung des Dissoziationszustandes starker Säuren nach verschiedenen Richtungen hin geplant habe, und dass die weiteren Untersuchungen, speziell der Halogenwasserstoffsäuren, im hiesigen Institute schon im Gange sind, nach den katalytischen, elektrometrischen und refraktometrischen Methoden.

Kristiania, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. I.[1]

Von

A. Eucken und O. Neumann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 6. 24.)

1. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ $\left(\frac{\text{Wärmeleitvermögen}}{\text{Elektr. Leitvermögen}}\right)$ besitzt bekanntlich bei zahlreichen Metallen nahezu den gleichen Wert (Wiedemann-Franzsches Gesetz) und steigt etwa proportional mit der absoluten Temperatur an (Lorenz). Der Ausdruck $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ stellt daher eine Konstante dar, die (wenigstens für höhere Temperaturen) bei sämtlichen typischen Metallen zwischen verhältnismässig engen Grenzen liegt (etwa $2{\cdot}2$ bis $2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ Watt·Ohm·Grad^{-1}).

Grössere Abweichungen von dieser Gesetzmässigkeit treten ausnahmslos bei relativ schlecht leitenden reinen Metallen und Legierungen auf und zwar in dem Sinne, dass hier das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ grösser als normal ausfällt.

Die Mehrzahl der Forscher ist sich zur Zeit wohl darin einig, dass die Schwierigkeiten, dem Wiedemann-Franzschen Gesetze eine befriedigende, widerspruchsfreie Deutung zu geben, noch keineswegs über-

---

[1] Die Mitteilung stellt im wesentlichen einen Auszug aus der Breslauer Doktor-Ing.-Dissertation von O. Neumann: „Über den Einfluss einer mechanischen Unterteilung und einer Variation der Korngrösse auf das elektrische und thermische Leitvermögen von Metallen und Metallegierungen" dar, auf die wegen sämtlicher, namentlich der experimentellen Einzelheiten verwiesen werden muss.

wunden sind. Will man die beobachtete Konstanz des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ nicht als etwas rein Zufälliges ansehen und damit dem empirischen Befund prinzipiell den Charakter einer Gesetzmässigkeit absprechen, so wird man in ihr ganz allgemein einen Hinweis dafür erblicken müssen, dass das Elektrizitäts- und Wärmeleitvermögen typischer Metalle miteinander nahe verwandt, d. h. auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen sind. Nach Giese, Riecke, Drude, Lorentz u. a. besteht diese gemeinsame Ursache bekanntlich in dem Vorhandensein freier Elektronen, die sich zwischen den Atomen bzw. Atomionen des Metalles frei nach den für Gasmolekeln geltenden Gesetzen bewegen. Diese Hypothese besitzt zwar den sehr beachtenswerten Vorzug, dass sie ohne weitere Hilfsannahmen sehr nahe den richtigen Absolutwert des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$, der Wiedemann-Franzschen Zahl, liefert; allerdings wird die Bedeutung dieses Ergebnisses durch den Umstand geschmälert, dass man dem beobachteten Wert des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ mittels einer primitiven Berechnungsart, wie sie Drude und Riecke angeben, näher kommt, als mittels einer exakten.

Für die Weiterentwicklung der Metallelektronentheorien wird es unter diesen Umständen von grundsätzlicher Bedeutung sein, experimentelles Material beizubringen, das zur Klärung der Frage geeignet ist, ob die Konstanz des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ tatsächlich ein wirkliches Gesetz darstellt, also für sämtliche Metalle exakt zutrifft. Da die unmittelbaren Beobachtungen letzterer Auffassung zunächst widersprechen, kann es sich hierbei nur um ein ideales Grenzgesetz handeln, das von den unmittelbaren Beobachtungsergebnissen aus gegebenenfalls durch eine Extrapolation, durch die Ausschaltung sekundärer Nebeneffekte (ähnlich wie das ideale Gasgesetz von den realen Zustandsgleichungen aus) erreicht werden kann.

Ein Blick auf eine graphische Darstellung des Ausdruckes $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ als Temperaturfunktion, wie sie etwa Baedeker[1]) gibt, zeigt bereits, dass in der Tat sämtliche Metalle bei hohen Temperaturen einem nahezu gleichen Wert für $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ zuzustreben scheinen, dass also mit grosser

[1]) Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 58. Braunschweig, 1911.

Wahrscheinlichkeit das Wiedemann-Franzsche Gesetz als ideales Grenzgesetz für hohe Temperaturen Gültigkeit beanspruchen darf[1]).

Da indessen aus verschiedenen Gründen, insbesondere um den Einfluss einer quantenhaften Energieverteilung erkennen zu können, gerade die Verhältnisse bei tiefen Temperaturen von Interesse sind, muss der Versuch unternommen werden, zu prüfen, ob und wie weit die Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz durch abtrennbare Nebeneffekte bedingt sind.

Da auch nichtmetallische Substanzen eine Wärmeleitfähigkeit besitzen, die, namentlich im kristallisierten Zustande, keineswegs unbeträchtlich, in der Regel sogar von der gleichen Grössenordnung wie die der schlechtleitenden Metalle ist, lag die Vermutung[2]) nahe, die bei schlecht leitenden Metallen gemessene Wärmeleitfähigkeit setze sich aus zwei prinzipiell verschiedenen Anteilen zusammen, von denen einer mit der Leitfähigkeit der Nichtmetalle wesensgleich ist, während der andere etwas für elektrisch leitende Körper Charakteristisches darstellt. Der erste Anteil sei im folgenden mit Kristallleitfähigkeit (λ_k), der letztere mit metallischer Wärmeleitfähigkeit (λ_m) bezeichnet. Bei der Bildung des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ wäre dann naturgemäss nur λ_m zu berücksichtigen, so dass das beobachtete Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ bei schlecht leitenden Substanzen eine recht merkliche Erniedrigung erfahren würde.

Gegen die Möglichkeit einer Zerlegung des Wärmeleitvermögens in λ_k und λ_m sind zwar Bedenken erhoben worden, die vom theoretischen Standpunkt aus keineswegs unberechtigt sind, namentlich wenn man sich nicht von vornherein der Hypothese der freien Elektronen anschliesst[3]). Wenn man nämlich die Elektronen als einen integrierenden Bestandteil des Raumgitters eines festen Metalles ansieht (sogenannte Elektronengitterhypothese), so muss die Kohäsion der Metallatome und damit die Übertragung der Wärmewellen, d. h. die Kristallleitfähigkeit, gleichfalls von den dazwischen befindlichen Elektronen

[1]) Eine neuere Arbeit von Konno [Phil. Mag. **40**, 542 (1920)], in der Messungen des Wärmeleitvermögens und der Wiedemann-Franzschen Zahl einiger Metalle bei hohen Temperaturen angegeben sind, eignet sich wenig zur Beurteilung der letzteren Grösse, da die benutzten Werte des elektrischen Leitvermögens von einem anderen Autor (Tsutsumi, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **7**, 93; 1918) herrühren.

[2]) Dieselbe wurde wohl zuerst von J. Königsberger (Physik. Zeitschr. **8**, 237, 1907) ausgesprochen.

[3]) Vgl. z. B. W. Meissner, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **17**, 243 (1921).

abhängen, d. h. zwischen λ_k und λ_m wäre dann keine prinzipielle Trennung möglich.

Indessen lassen sich verschiedene experimentelle Tatsachen anführen, die es zum mindesten sehr wahrscheinlich machen, dass die geschilderte Trennung tatsächlich durchführbar ist — indirekt würden dieselben somit gleichzeitig ein weiteres Argument gegen die Elektronengitterhypothese, wenigstens in ihrer extremen, am schärfsten von F. A. Lindemann[1]) formulierten Gestalt bilden.

Die Möglichkeit einer Trennung der Wärmeleitfähigkeiten λ_k und λ_m beruht auf der grundsätzlichen Verschiedenheit ihres Verhaltens gegenüber der Temperatur und gegenüber einer Unterteilung des Kristallaggregates.

λ_k nimmt, wie die unmittelbaren Beobachtungen an nichtmetallischen Kristallen zeigen, mit sinkender Temperatur stark zu, in vielen Fällen etwa umgekehrt proportional T, doch scheint es, wie insbesondere die an Quarzkristallen bis zu 20° abs. hinab ausgeführten Messungen lehren, bei den tiefsten Temperaturen erheblich stärker als proportional $\frac{1}{T}$ anzuwachsen[2]). λ_m ist dagegen, wenigstens bei höheren Temperaturen, nur wenig temperaturabhängig. Da nämlich die an gut leitenden, reinen Metallen gemessene, mit der Temperatur wenig veränderliche Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemperatur etwa 50mal grösser ist als die durchschnittliche Grösse der an Salzkristallen beobachteten Wärmeleitfähigkeiten, kann λ_k gegenüber λ_m hier nur wenig ins Gewicht fallen. Indessen ist, wie bereits W. Meissner zeigte, schon auf diesem Wege wegen der von Fall zu Fall, namentlich bei tiefen Temperaturen verschiedenen Temperaturabhängigkeit von λ_k, eine einigermassen zuverlässige Trennung von λ_k und λ_m nicht möglich; überdies ist es zweifelhaft, ob die bei hohen Temperaturen beobachtete Konstanz von λ_m auch bei tiefen Temperaturen noch erfüllt bleibt (vgl. Ziffer 5).

Günstiger scheinen die Bedingungen für eine Trennung von λ_k und λ_m zu sein, wenn man sich auf das an zweiter Stelle genannte Unterscheidungsmerkmal stützt. Die Erfahrung lehrt hier, das λ_k beim Über-

---

[1]) Phil. Mag. **29**, 489 (1915). Eines der schwerwiegendsten Bedenken gegen die Elektronengitterhypothese beruht auf der Tatsache, dass für metallische Leiter das Ohmsche Gesetz bis zu den kleinsten Spannungen hinab Gültigkeit zu besitzen scheint. Die Elektronengitterhypothese verlangt nämlich das Vorhandensein eines Schwellenwertes der Spannung für den Stromdurchgang, d. h. einer gewissen Anfangsarbeit, um die Elektronen aus ihren Ruhelagen an den Metallatomen vorbeizuführen.

[2]) Vgl. A. Eucken, Physik. Zeitschr. **12**, 1005 (1911).

gang von einem einheitlichen Kristall zu einem feinkristallinischen Aggregat erheblich herabgesetzt wird, eine Erscheinung, die nur durch das Auftreten kleiner Temperatursprünge an den Grenzflächen der Kristallite zu verstehen ist, übrigens mit der von Debye entworfenen Theorie[1]) der Kristalleitfähigkeit qualitativ sich durchaus im Einklang befindet.

Für die Abhängigkeit der Kristalleitfähigkeit von der Struktur, d. h. von der Grösse der Kristallite gelangt man zu einer einfachen Formel, wenn man an jeder Grenzfläche zweier Kristallite das Vorhandensein eines Temperatursprunges ΔT_s voraussetzt, dessen Grösse der durchfliessenden Wärmemenge proportional ist. Die beim Durchgang einer bestimmten Wärmemenge Q durch die Querschnittseinheit des Körpers im Abstande 1 insgesamt auftretende Temperaturdifferenz setzt sich daher zusammen 1. aus der Summe sämtlicher Temperatursprünge $n\Delta T_s$, wenn n die Zahl der Unterbrechungsstellen bedeutet, 2. aus der Temperaturdifferenz ΔT_0, die der Körper als einheitlicher Kristall beim Durchgang der gleichen Wärmemenge zeigen würde. Man erhält daher:

$$\lambda_k = \frac{Q}{n\Delta T_s + \Delta T_0} = \frac{A}{n+B}, \tag{1}$$

wenn $\frac{Q}{\Delta T_s} = A$ und $\frac{\Delta T_0}{\Delta T_s} = B$ gesetzt wird[2]).

Die Zahl der Unterbrechungsstellen n wird man auch bei einigermassen unregelmässigen Aggregaten mit genügender Annäherung der Quadratwurzel aus der Anzahl der auf 1 qcm vorhandenen Kristallitquerschnitte gleichsetzen dürfen. (Der reziproke Wert dieser Zahl wird im Folgenden als Korngrösse bezeichnet werden).

Dagegen ist λ_m ebenso wie $\varkappa$ von der Grösse der einzelnen Kristalle des untersuchten Körpers nicht, oder nur wenig abhängig. Man erkennt dies z. B. aus dem Befund, dass ein massiver Kupferkristall von Zimmertemperatur aufwärts sehr nahe die gleichen Werte sowohl für λ, wie für $\varkappa$ zeigt, wie feinkristallinisches Kupfer[3]).

---

[1]) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität (Wolfskehlstiftung). S. 46 ff. Leipzig und Berlin 1914.

[2]) Es bedeutet somit $\frac{1}{A}$ die Grösse des Temperatursprunges an einer Unterbrechungsstelle bei Durchgang der Wärmemenge 1; B stellt die Zahl der Unterbrechungsstellen auf 1 cm Länge dar, die vorhanden sein müssen, um die Leitfähigkeit des einheitlichen Kristalls auf die Hälfte herabzusetzen.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung W. Meissners im Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **17**, 241 (1921).

Auf Grund dieses Sachverhaltes wurde der Vorschlag gemacht[1]), an Stelle kompakter Metalle feine Metallpulver zu untersuchen und zu prüfen, ob auf diese Weise λ gegenüber $\varkappa$ herabgedrückt wird, d. h. ob das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ eine Verkleinerung erfährt. Bemerkenswert ist hier in erster Linie der von Pfleiderer[2]) an Silberpulver erhaltene Befund, dass selbst lockeres *Ag*-Pulver keine Veränderung von $\frac{\lambda}{\varkappa}$ gegenüber dem an kompaktem *Ag* beobachteten Wert zeigt. Da gerade beim Silber λ_k als klein gegenüber λ_m vorausgesetzt werden muss, ist dieses Ergebnis nicht überraschend, sondern darf im Gegenteil als eine Stütze der Annahme gelten, dass bei gutleitenden Metallen die gemessene Wärmeleitfähigkeit ohne weiteres λ_m gleichzusetzen ist. Versuche mit pulverisiertem, gepresstem Wismut, einem Metall, das bei Zimmertemperatur noch recht erhebliche Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz zeigt, stellten Gehlhoff und Neumeier[3]) an. Das Ergebnis war insofern negativ, als an Stelle der zu erwartenden Abnahme des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ eine nicht unbeträchtliche Zunahme eintrat. Die Versuche Gehlhoffs und Neumeiers wurden von uns in mehrfach abgeänderter Weise wiederholt, führten aber zu demselben Ergebnis. Während bei den ersten Versuchen, die mittels der Kohlrauschschen Methode angestellt wurden, die Apparatur nicht evakuiert werden konnte, so dass die zu gross gefundene Wärmeleitfähigkeit durch den Wärmetransport der Gasmolekeln zwischen den Metallteilchen erklärt werden konnte, wurden später die Messungen in einem guten Vakuum ausgeführt, wobei eine auf dem zuerst von Lees angegebenen Prinzip beruhende Apparatur Verwendung fand, die der von Eucken[4]) benutzten ähnlich war. Hierdurch wurde in der Tat eine erhebliche Abnahme des Verhältnisses gegenüber den ersten Versuchen erreicht, doch blieb dasselbe immer erheblich höher als das bei kompaktem Wismut gefundene.

Um besser definierte Versuchsbedingungen als bei einem Metallpulver zu erhalten, insbesondere, um die Berührungsflächen auf Hochglanz polieren zu können, wurden nunmehr Versuche mit einer Anzahl fest aufeinandergepresster Messing- und Neusilberplättchen angestellt.

[1]) R. Schott und A. Eucken, Verh. d. d. Physik. Ges. **18**, 34 (1916).
[2]) Ann. d. Physik **33**, 707 (1910).
[3]) Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 876 (1913).
[4]) Physik. Zeitschr. **12**, 1005 (1911).

Auch hier konnte indessen das Leitverhältnis des kompakten Metalles nur nahezu (auf wenige Prozente) erreicht werden, doch wurde dasselbe niemals in der Richtung der für reine Metalle gültigen Wiedemann-Franzschen Zahl überschritten.

Die wahrscheinliche Ursache für dieses Ergebnis, d. h. für die Unmöglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit der unterteilten Metalle genügend stark herabzudrücken, bestand zweifellos in dem Vorhandensein einer adsorbierten Gashaut, die an den Unterbrechungsstellen einen Übergang der Wärme begünstigt, während die Elektrizität nur an den relativ eng begrenzten Stellen überzutreten vermag, an denen eine wirklich metallische Berührung stattfindet. Dass selbst auf edlen Metallen, z. B. Platin, sich adsorbierte Gashäute, insbesondere solche von O_2 zu bilden pflegen, die nur ausserordentlich schwer durch chemische Einwirkungen zu entfernen sind, geht aus zahlreichen Versuchen Langmuirs hervor[1]). Um so mehr ist eine derartige Adsorption an unedlen Metallen, wie sie hier zur Untersuchung gelangten, zu erwarten. Eine Stütze erhält diese Auffassung dadurch, dass das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ um so kleiner wurde, je höher die gesamte Apparatur unter schärfstem Evakuieren unmittelbar vor dem Versuche erhitzt wurde. Z. B. lieferte ein mit Messingplättchen angestellter Versuch bei 90° abs. für $\frac{\lambda}{\varkappa}$ den Wert $4{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$, nachdem die Apparatur auf 100° C., dagegen $3{\cdot}93 \cdot 10^{-6}$, nachdem die Apparatur auf 180° C. erhitzt worden war, während der bei dieser Temperatur für kompaktes Messing der gleichen Zusammensetzung gefundene Wert $3{\cdot}63 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

3. Da die völlige Beseitigung der durch die adsorbierte Gashaut bedingten Störung bei Metallpulvern und Metallblechen schwierig zu sein schien, wurden nunmehr kompakte Metalle untersucht, bei denen die Grösse der Kristallite durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit aus dem Schmelzfluss innerhalb möglichst weiter Grenzen variiert wurde. Gerade die mit den Metallplatten ausgeführten Versuche versprachen schliesslich auch mit Rücksicht darauf wenig Erfolg, dass der Temperatursprung an einer einzelnen Unterbrechungsstelle, wie die Erfahrungen an Nichtmetallen lehren, ziemlich klein ist, so dass (selbst nach Beseitigung der Gashaut) eine merkliche Wirkung erst bei einer sehr viel grösseren Zahl von Unterbrechungs-

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918). Trans. Farad. Soc. **17**, Teil 3 (1921).

stellen, als sie bei einem Plattenaggregat erreichbar ist, zu erwarten gewesen wäre.

Zur Untersuchung gelangten zunächst Antimon und Wismut von möglichst hoher chemischer Reinheit (Präparate von Kahlbaum).

Das Antimon wurde in einem kleinen elektrischen Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre zum Schmelzen gebracht und darauf entweder langsam im Ofen abgekühlt, oder in eine auf 200° C. bzw. 430° C. erwärmte Kupferform gegossen. Im ersteren Falle wurde eine grobkristallinische, im zweiten eine feinkristallinische, im dritten eine mittlere Struktur erzielt[1]. Um die ungefähre Grösse der einzelnen Kristallite zahlenmässig ermitteln zu können, wurde das Metall angeschliffen, poliert und mit Königswasser angeätzt, wodurch die Kristallgrenzen sichtbar und eine Auszählung der Kristallite, sei es unter der Lupe, sei es unter dem Mikroskop, möglich wurde[2]. In den folgenden Tabellen ist in der Spalte „Struktur“ die Anzahl der so ermittelten Kristallitenquerschnitte, bezogen auf 1 qcm, angegeben. Es sei hervorgehoben, dass diese Zahl von der Richtung, in der die Schliffebene durch den Versuchskörper gelegt wurde, nur wenig abhängig war; die Kristallite besassen daher keine oder nur in geringem Masse eine gemeinsame Orientierung.

Beim Wismut gelangten nur zwei Versuchskörper verschiedener Korngrösse, ein grobkristallinisches und ein feinkristallinisches Aggregat, zur Untersuchung. Letzteres war durch einen Guss in eine auf die Temperatur der flüssigen Luft gekühlte Kupferform erhalten worden.

Das elektrische Leitvermögen wurde an den gleichen Versuchskörpern bestimmt, deren Wärmeleitvermögen gemessen wurde, indem durch dieselben, noch während sie in der Wärmeleitfähigkeitsapparatur eingebaut waren, ein bestimmter Strom geschickt und der hierbei auftretende Spannungsabfall gemessen wurde.

Die mit Antimon und Wismut verschiedener Korngrösse erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 sowie auf Fig. 1 wiedergegeben.

Die Absolutwerte der Angaben für $\varkappa$ und λ sind nur auf etwa 5 % genau einzuschätzen, da die Versuchskörper relativ klein waren,

---

[1] In Übereinstimmung mit einer Angabe Bekiers [Zeitschr. f. anorg. Chemie 78, 181 (1912)] erhält man merkwürdigerweise wieder ein gröber kristallinisches Aggregat, wenn die Gussform eine tiefere Temperatur als 200° besitzt.

[2] Dem Leiter der metallographischen Abteilung des Breslauer Eisenhüttenmännischen Institutes, Herrn Privatdozenten Dr. Sauerwald, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank für seine Unterstützung bei der Ermittelung der Korngrösse der untersuchten Metalle aus.

Tabelle 1.
Messungen an Antimon verschiedener Korngrösse.

Material	Korngrösse (qcm)	$\varkappa_{90^\circ} \times 10^4$ (Ohm^{-1} · cm^{-1})	λ_{90° (Watt · cm^{-1} · Grad^{-1})	$\varkappa_{273^\circ} \times 10^4$ (Ohm^{-1} · cm^{-1})	λ_{273° (Watt · cm^{-1} · Grad^{-1})	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{90^\circ} \times 10^6$	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{273^\circ} \times 10^6$
Feinkrist. *Sb* (Guss bei 200° C.)	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-4}$	8·34	0·1925	2·43	0·1716	2·31	7·09
Feinkrist. *Sb* (Guss von Kahlbaum)	$2{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$	8·13	0·2025	2·38	0·1716	2·46	7·20
Mittelkrist. *Sb*	$6{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$	8·08	0·2205	2·35	0·1820	2·73	7·73
Grobkrist. *Sb*	0·143	7·89	0·4519	2·32	0·2452	5·72	10·55
Wiedemann-Franzsche Zahl bei reinen Metallen						etwa 2·1 (Blei, Cadmium)	etwa 6·2

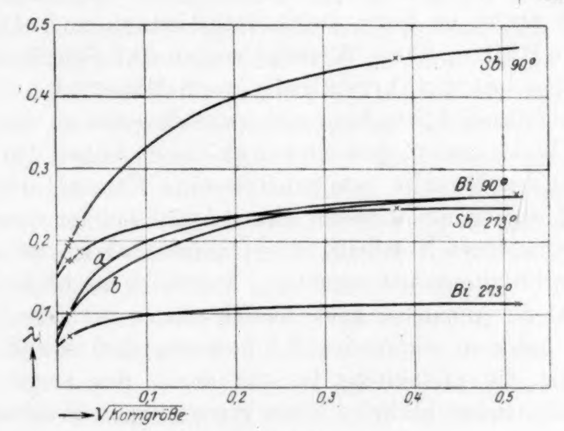


Fig. 1.

Tabelle 2.
Messungen an Wismut verschiedener Korngrösse.

Material	Korngrösse (qcm)	$\varkappa_{90^\circ} \times 10^4$ (Ohm^{-1} · cm^{-1})	λ_{90° (Watt · cm^{-1} · Grad^{-1})	$\varkappa_{273^\circ} \times 10^4$ (Ohm^{-1} · cm^{-1})	λ_{273° (Watt · cm^{-1} · Grad^{-1})	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{90^\circ} \times 10^6$	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{273^\circ} \times 10^6$
Feinkristall.	$1{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$	2·61	0·0976	9·29	0·0683	3·73	7·35
Grobkristall.	0·25	2·55	0·266	8·98	0·113	10·42	12·6

und daher die Dimensionen, namentlich der Abstand der angelöteten Thermoelemente und Potentialdrähte, nicht ganz sicher angebbar sind. Diese Unsicherheit fällt indessen weitgehend für das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ heraus; letzteres darf daher bei 273° auf etwa 1%, bei tiefer Temperatur (wegen der Unsicherheit der Eichung der Thermoelemente) auf 2—3% genau gelten.

Was zunächst das elektrische Leitvermögen anbelangt, so zeigt dasselbe auffallenderweise eine kleine Zunahme mit wachsender Korngrösse; dieselbe liegt allerdings wohl noch innerhalb der durch die Unsicherheit der Dimensionen bedingten Fehlergrenze der Absolutwerte, doch ist es wahrscheinlicher, dass sie reell ist, da die gefundene Änderung sowohl beim Antimon, als auch beim Wismut recht gleichmässig ist.

Sehr viel grösser ist dagegen die Änderung des Wärmeleitvermögens namentlich bei tiefer Temperatur. Dieses verkleinert sich bei abnehmender Korngrösse sehr erheblich, bei der Temperatur der flüssigen Luft sinkt es beim feinkristallinischen Antimon auf mehr als die Hälfte, beim Wismut sogar auf den dritten Teil seines Wertes bei grobkristallinischem Material.

Dieser auffallende Effekt lässt sich zweifellos nur in der eingangs geschilderten Weise deuten, dass ein erheblicher Anteil der Wärmeleitfähigkeit der Metalle tatsächlich eine Kristalleitfähigkeit darstellt. Auf welche Art indessen dieser Anteil von der sicher ausserdem noch vorhandenen Metalleitfähigkeit abtrennbar ist, ist von vornherein nicht mit Bestimmtheit angebbar. Äusserlich am nächstliegenden erscheint wohl die Annahme, beide Leitfähigkeiten verhielten sich einfach additiv. Indessen würde dieselbe besagen, dass sowohl die Kristalleitung, wie die metallische Leitung durch das ganze Aggregat parallel nebeneinander herliefen ohne gegenseitig in Wechselwirkung zu treten. Dies ist nun von vornherein keineswegs einleuchtend; viel eher sollte man erwarten, dass die Temperatursprünge an den Grenzen der Kristallite durch die von diesen unbeeinflusste Metalleitung überbrückt würden. Wäre dies aber tatsächlich in vollem Umfange der Fall, so könnte sich ja überhaupt kein Unterschied der Wärmeleitfähigkeiten bei grob- und feinkristallinischem Material geltend machen. Die Beobachtungen selbst machen daher die Annahme erforderlich, dass durch die Metalleitung die Temperatursprünge tatsächlich nicht vollständig beseitigt werden; dies besagt aber, dass an den Grenzen der Kristallite sich ein Gleichgewicht zwischen der durch die Kristalleitung

einerseits und die Metalleitung andererseits transportierten Energie nicht herstellt[1]). Wenn nun ein derartiger Effekt in geringerem oder grösserem Umfange zweifellos vorhanden sein muss, so wird er — auch dies lässt sich mit Sicherheit aussagen — um so mehr ins Gewicht fallen, je kleiner die einzelnen Kristallite sind, d. h. je geringer die Korngrösse ist. Man wird daher wenigstens bei kleinen Korngrössen, auf die es hier in erster Linie ankommt, keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn man an der einfachen Annahme einer vollständigen gegenseitigen Unabhängigkeit, d. h. einer Additivität von λ_k und λ_m festhält. Für die gesamte (beobachtete) Wärmeleitfähigkeit eines kristallinischen Metalls gelangt man daher unter Verwendung von (1) zu dem Ausdruck:

$$\lambda = \frac{A}{n+B} + \lambda_m. \tag{2}$$

Um die drei in ihr auftretenden Konstanten, insbesondere λ_m eindeutig bestimmen zu können, bedarf es offenbar mindestens dreier zusammengehöriger Werte von λ und n. Da bei Wismut nur zwei verschiedene Korngrössen untersucht wurden, lässt sich diese Bestimmung hier nur unvollkommen durchführen. Bei 273° ist die hierdurch bedingte Unsicherheit wenigstens des λ_m-Wertes allerdings nur geringfügig, da der bei der kleinsten Korngrösse gemessene λ-Wert bereits nahe bei λ_m liegen muss. Grösser ist die Unsicherheit bei 90°; es wurden hier mehrere zusammengehörige Wertpaare der Konstanten A, B, λ_m ermittelt, die den beiden Beobachtungen genügen. Erwartet man beim Wismut ein analoges Verhalten der Konstanten A und B wie beim Antimon, so würde man den grösseren, in Tabelle 3 unter b) angegebenen Wert als den wahrscheinlicheren anzusehen haben, doch reichen die bisher vorliegenden Erfahrungen nicht aus, um dies mit Sicherheit sagen zu können, so dass vorläufig auch der kleinere für λ_m unter a) angegebene Wert nicht ohne weiteres verworfen werden kann.

Es ergibt sich, dass λ_m beim Antimon, ebenso wie bei den besser leitenden Metallen von der Temperatur nur wenig abhängig ist. Auch beim Wismut ist die Temperaturveränderlichkeit von λ_m nur gering, jedenfalls übersteigt sie im Intervall von 273° bis 90° nicht den Betrag von 35%. Die mittels λ_m erhaltenen korrigierten Werte

---

[1]) Im Sinne der Hypothese der freien Elektronen würde dies besagen, dass die freie Weglänge der Elektronen relativ gross sein muss, eine Schlussfolgerung, zu der man ja bekanntlich auch auf Grund anderer Tatsachen (z. B. der Kleinheit des Elektronenanteils der spez. Wärme der Metalle) gelangt.

Tabelle 3.
Metallische Wärmeleitfähigkeit und korrigierte Wiedemann-Franzsche Zahl bei Antimon und Wismut.

Metall	T	$\frac{1}{A}$ [1]	B [1]	λ_m	$\frac{\lambda_m}{\varkappa} \cdot 10^6$
Antimon . .	273°	0·45	20·5	0·150	6·2
	90°	0·34	7·55	0·160	1·9
Wismut . .	273°	0·86	18·5	0·056	6·1
	90° a)	0·29	14·8	0·060	2·3
	90° b)	0·54	7·8	0·075	2·9

für die Wiedemann-Franzsche Zahl fallen bei 273° sowohl beim Antimon, als auch beim Wismut sehr nahe mit den für besser leitende Metalle gültigen Werten zusammen. Bei diesen Temperaturen verhalten sich beide Metalle anscheinend etwas verschieden. Beim Antimon ändert sich $\frac{\lambda_m}{\varkappa}$ ähnlich wie beim Kupfer, Platin, Gold stärker als proportional T. Beim Wismut ist möglicherweise die Proportionalität ziemlich genau erfüllt; wahrscheinlicher ist wohl eine kleine Zunahme des Verhältnisses $\frac{\lambda_m}{\varkappa T}$.

Schliesslich kann man auch prüfen, ob und wie weit das verschiedene Verhalten von λ_k und λ_m gegenüber Temperaturänderungen, das, wie oben angegeben, gleichfalls als Unterscheidungsmerkmal beider Leitfähigkeiten in Frage kommt, mit den durch Variation der Korngrösse erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt. Verwendet man für grobkristallinisches Material[2]) die bereits von Meissner vorgeschlagene, aber von ihm selbst wieder verworfene Formel:

$$\lambda = \frac{a}{T} + \lambda_m, \qquad (3)$$

so findet man für Antimon in befriedigender Übereinstimmung mit dem in Tabelle 3 angegebenen Wert $\lambda_m = 0{\cdot}143$. Beim Wismut erhält man dagegen $\lambda_m = 0{\cdot}038$; ob der sich hieraus ergebende nicht unerhebliche

[1]) Betr. der physikalischen Bedeutung der Grössen A und B vgl. Fussnote 2, S. 435.

[2]) Bei feinkristallinischem Material verläuft λ_k nicht mehr umgekehrt proportional T, sondern zeigt, wenigstens bis zur Temperatur der flüssigen Luft hinab, in der Regel eine geringere Temperaturabhängigkeit.

Unterschied gegenüber den λ_m-Werten der Tabelle 3 dadurch bedingt ist, dass λ_k nicht genau umgekehrt proportional T verläuft, oder dass λ_m sich mit der Temperatur merklich ändert, lässt sich nicht sicher angeben. (Mit den Werten $\lambda_m = 0{\cdot}056$ bei 273° und $\lambda_m = 0{\cdot}075$ bei 90°, ergibt sich λ_k als ziemlich genau umgekehrt proportional T.)

4. Es erschien nun von Interesse zu prüfen, ob ebenso wie bei reinem Antimon und Wismut auch bei anderen schlechtleitenden Metallen, insbesondere bei Legierungen eine Annäherung des Leitverhältnisses an den Wiedemann-Franzschen Wert durch Ausschaltung von λ_k erreichbar ist. Die hierauf abzielenden Versuche haben bisher noch zu keinem greifbaren Ergebnis geführt[1]. Die Hauptschwierigkeit, die zu überwinden ist, besteht in der Herstellung verschiedener Probekörper, die sich nur durch ihre Korngrösse voneinander unterscheiden, während die Zusammensetzung der einzelnen Kristallite genau die gleiche ist. Bekanntlich entstehen bei weitaus der grössten Mehrzahl der Legierungen je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit usw. durchaus verschiedene Kristallaggregate. Am günstigsten erschien für den vorliegenden Zweck noch ein binäres System, welches nur Mischkristalle bildet und bei dem sich die bei rascher Abkühlung primär gebildeten Schichtkristalle durch Diffusion nachträglich auszugleichen pflegen.

Einigermassen erfolgversprechend erschien im Hinblick auf dieses Erfordernis die Untersuchung einer Rotgusslegierung (82% *Cu*, 18% *Zn*). Leider gelang es indessen, nur einen relativ kleinen Unterschied der Korngrössen zu erzielen (dieselben verhielten sich wie 1 : 15, während sie sich bei Antimon und Wismut im Verhältnis 1 : 1000 änderten).

Tabelle 4.
Messungen von Rotguss verschiedener Korngrösse.

Material	Korngrösse	$\varkappa_{90°} \times 10^{-4}$	$\lambda_{90°}$	$\varkappa_{273°} \times 10^{-4}$	$\lambda_{273°}$	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{90°} \times 10^6$	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{273°} \times 10^6$
Feinkristall	0·006	26·95	0·660	17·50	1·270	2·45	7·29
Grobkristall	0·11	27·36	0·650	17·75	1·295	2·38	7·27

Es zeigt sich zunächst (vgl. Tabelle 4), dass der Einfluss der Korngrösse auf das Wärmeleitvermögen hier recht geringfügig ist. Da Rotguss bereits zu den besseren Leitern zu rechnen ist, und λ_k daher

[1] Dieselben werden indessen fortgesetzt.

sicher relativ klein gegenüber λ_m ist, waren zwar von vornherein, namentlich in Anbetracht der kleinen Verschiedenheit der Korngrössen nur geringe Unterschiede für λ zu erwarten. Was die Temperaturabhängigkeit von λ betrifft, so bestätigt sich die bereits von Lees an anderen Legierungen gemachte Erfahrung, dass λ hier nicht, wie bei reinen Metallen, mit sinkender Temperatur zunimmt, bzw. annähernd konstant bleibt, sondern abnimmt. λ_m kann somit hier unmöglich als temperaturunabhängig angesehen werden, sondern muss sich mindestens ebenso stark mit der Temperatur ändern, wie das beobachtete gesamte Wärmeleitvermögen.

Da sich beim Rotguss das elektrische Leitvermögen mit der Temperatur weniger ändert, als bei reinen Metallen, tritt bei der Bildung des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ eine Kompensation der Temperaturveränderlichkeit von λ ein, merkwürdigerweise geht in diesem Falle die Kompensation sogar soweit, dass die Konstanz das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa T}$ überraschend gut ist ($2{\cdot}70 \cdot 10^{-8}$ und $2{\cdot}67 \cdot 10^{-8}$).

Der Absolutwert des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ liegt beim Rotguss ohne Korrektion nicht unerheblich höher als bei reinen Metallen. Es genügt indessen, einen durch die Dimensionsbestimmungen der Versuchskörper durchaus erklärlichen Fehler von 2 bis 3% der Absolutwerte von λ_m anzunehmen (beim feinkristallinischen Material musste der richtige Wert etwas tiefer, beim grobkristallinischen etwas höher liegen als die Beobachtungen), um das Vorhandensein eines merklichen Anteils einer Kristalleitfähigkeit annehmen zu dürfen und dementsprechend ebenso wie beim Antimon und Wismut eine Extrapolation auf einen gegenüber den unmittelbaren Beobachtungen kleinen Wert für λ_m vorzunehmen. In der Tat gelangt man zu dem gleichen Wert für $\frac{\lambda_m}{\varkappa}$ wie bei reinen Metallen (6·2 bei 273°, 2·1 bei 90°), wenn man an Stelle der beobachteten λ-Werte setzt: 1·245 (273°, feinkr.); 1·315 (273°, grobkr.); 0·635 (90°, feinkr.); 0·675 (90°, grobkr.) und für die Konstanten die Werte: $A = 5{\cdot}3$, $B = 20$ (bei 273°) und $A = 1{\cdot}4$ und $B = 10$ (bei 90°) verwendet, die der Grössenordnung nach mit den bei Antimon und Wismut erhaltenen Zahlen übereinstimmen.

Immerhin ist die Möglichkeit, dass die in Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse keiner Korrektion bedürfen, nicht auszuschliessen; in diesem Falle würde somit nicht nur $\frac{\lambda}{T}$ sondern auch $\frac{\lambda_m}{T}$ grösser als bei reinen

Metallen sein, was vielleicht mit dem gegenüber reinen Metallen abnormen Temperaturkoeffizienten von λ_m im Zusammenhang steht.

5. Während das gemessene Wärmeleitvermögen schlechter Leiter (Sb, Bi) noch bei Zimmertemperatur einen erheblichen Anteil Kristallleitfähigkeit enthält, macht sich bei guten Leitern (Cu, Ag usw.) λ_k erst bei tiefen Temperaturen neben λ_m geltend. Eine systematische Prüfung, ob und wieweit hier eine Annäherung an einen bestimmten Grenzwert für $\frac{\lambda}{\varkappa}$ durch Verwendung möglichst fein kristalliner Aggregate erreichbar ist, wäre für die Beurteilung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes von erheblichem Interesse [1].

Auf Grund des bisher vorliegenden Versuchsmaterials lässt sich schon ziemlich deutlich erkennen, dass unterhalb von etwa 30° abs. nicht nur bei Metallkristallen, sondern auch bei kristallinischen Aggregaten λ_k ganz erheblich grösser ist als λ_m, so dass die in diesem Gebiet gemessene Wärmeleitfähigkeit praktisch allein durch die Kristalleitfähigkeit bedingt ist. Durch diese Auffassung erhält der Befund von Kamerlingh Onnes und Holst [2], dass das Wärmeleitvermögen des Quecksilbers sich nur relativ wenig ändert, während das Metall die zur elektrischen Überleitfähigkeit führende Stufe bei etwa 4° abs. überschreitet, eine durchaus zwanglose Erklärung. Auch die Ergebnisse Meissners und Schotts, die für verschiedene kristallinische Kupfersorten von etwa gleicher Korngrösse bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes zwar ein sehr verschiedenes elektrisches Leitvermögen, aber etwa das gleiche Wärmeleitvermögen fanden, entsprechen vollkommen dieser Auffassung.

Obgleich die Annahme, dass λ_m bei reinen Metallen die bei hohen Temperaturen vorhandene Temperaturunabhängigkeit auch bei sehr tiefen Temperaturen beibehält, mit den bisher vorliegenden Beobachtungen wohl noch verträglich ist, ist es doch sehr viel wahrscheinlicher, allein schon im Hinblick auf die erwähnte Beobachtung von K. Onnes bei 4° abs., dass λ_m bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt ausserordentlich klein wird. Stellt man sich nämlich im Wesentlichen auf den Standpunkt der Hypothese der freien Elektronen, die durch das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung zweifellos gestützt wird, so muss λ_m der spezifischen Wärme der Elektronen proportional sein. An Stelle des für hohe Temperaturen gültigen Faktors $^3/_2\,k$, der dem Gesetz der gleichmässigen Energieverteilung

[1] Diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung.

[2] Comm. physik. Labor. Leyden 142c (1914).

entspricht, wird daher infolge der quantenhaften Entartung des Elektronengases ein mit sinkender Temperatur stark abnehmender Faktor treten[1]), der λ_m in der Nähe des absoluten Nullpunktes schliesslich auf einen sehr kleinen Wert herabdrücken wird, selbst wenn andere Faktoren, z. B. die wirksame, mittlere freie Weglänge der Elektronen, mit sinkender Temperatur zunehmen sollten.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Wärmeleitfähigkeit sowie das elektrische Leitvermögen von reinem Antimon und Wismut verschiedener Korngrösse bei 90° und 273° abs. gemessen.

2. Das Wärmeleitvermögen zeigt eine starke Abnahme bei sinkender Korngrösse, während das elektrische Leitvermögen von letzterer nur wenig abhängig ist.

3. Es wird gezeigt, dass auf Grund dieser Beobachtungen eine Zerlegung der direkt beobachteten Wärmeleitfähigkeit in einen nichtmetallischen und einen metallischen Anteil möglich ist; die Messungen würden unmittelbar nur den letzteren Anteil liefern, wenn man ein Metall von unendlich kleiner Korngrösse herstellen könnte.

4. Mittels der auf unendlich kleine Korngrösse extrapolierten Werte der Wärmeleitfähigkeit gelangt man bei reinem Antimon und Wismut für das Leitverhältnis (Wiedemann-Franzsche Zahl) zu Werten, die mit den an anderen, besserleitenden reinen Metallen erhaltenen Werten sehr nahe zusammenfallen. Nur bei Wismut ist bei 90° abs. vermutlich eine Abweichung vorhanden.

5. Messungen an einer Rotgusslegierung (82% *Cu*, 18% *Zn*) verschiedener Korngrösse lieferten kein eindeutiges Ergebnis; sie sind indessen mit der Annahme vereinbar, dass auch hier bei unendlich kleiner Korngrösse die für gutleitende reine Metalle gültige Wiedemann-Franzsche Zahl erreicht wird.

---

[1]) Vgl. insbesondere K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik **41**, 27 (1913).

Über die Abhängigkeit der Oberflächenaktivität und der Oberflächenspannung der Lösungen von der Temperatur und Konzentration. I.

Von

P. Rehbinder.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 24.)

Einleitung.

Die Veränderungen der Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten mit der Temperatur, sind ausführlich von verschiedenen Autoren untersucht worden. Die erhaltenen Resultate zeigen, dass (in hinreichender Entfernung vom kritischen Punkte), die Oberflächenspannung sich gewöhnlich in weiten Bereichen durch eine lineare Gleichung der Form

$$\sigma_t = \sigma_0 - \gamma t \qquad (1)$$

darstellen lässt[1]). ($t =$ die Temperatur, $\sigma_t =$ die entsprechende Oberflächenspannung, $\sigma_0 =$ die Oberflächenspannung bei $t = 0$).

Dagegen sind die Oberflächeneigenschaften der Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur fast gar nicht erforscht worden. L. Morgan und seine Mitarbeiter[2]) untersuchten hauptsächlich inaktive oder wenig aktive Lösungen, bei kleine Temperaturintervallen von 0° bis 30°. Ihre Resultate berechtigen im allgemeinen die Anwendung dieser Gleichung (1) auch für Lösungen; R. P. Worleys Ergebnisse[3])

---

[1]) Siehe z. B. Ramsay und Schields, Zeitschr f. physik. Chemie **12**, 433 (1893); J. L. R. Morgan u. m., Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 339 (1911); **78**, 129 (1912); F. M. Jaeger, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **101**, 1 bis 214 (1917); W. D. Harkins, a. c. Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 700 (1920) usw.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1750, 1759, 1845, 1856 (1913).

[3]) Journ. Chem. Soc. London **105**, 260 (1914).

für Anilin—Wasser und Phenol—Wasser können aber aus später angeführten Gründen nicht für richtig gelten.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Form der Zustandsgleichung der Oberflächenschicht oder die Oberflächenspannung von Lösungen und Gemische in Funktion von ihrer Temperatur und Konzentration (c):

$$\sigma = f(c, T). \tag{2}$$

Wir geben hier die Resultate unserer Experimente mit Wasserlösungen einer Reihe normaler Fettsäuren von C_3 bis C_7, und von Tetramethyl, Tetraäthyl und Tetrapropyl-Ammoniumchloride und ihre theoretische Interpretation. Dabei zeigen wir, wie man von J. W. Gibbs thermodynamischer Gleichung[1]) (für verdünnte Lösungen):

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{c}{RT} = \Gamma(c, T); \tag{3}$$

ausgehend, mit Hilfe der allgemeinen Theorie der Sorptionserscheinungen von B. Iliin[2]) die Formel

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_c = a' \cdot T e^{-m\sqrt{T}}; \tag{4}$$

erhalten, und die Existenz einiger Maxima der Oberflächenaktivität

$$\left(G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)$$

in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur erklären kann. Weiter untersuchen wir die Anwendbarkeit der Gleichung von B. v. Szyszkowski bei verschiedenen Temperaturen (0° bis 100°) und die Abhängigkeit ihrer Konstante von der Temperatur. Endlich untersuchen wir die Änderungen der Traubeschen Regel mit der Temperatur in der homologen Fettsäurenreihe, und die Möglichkeit, auf Grund unserer experimentellen Angaben, die Adsorptions- (oder Oberflächenverdichtungs-)wärme des gelösten Stoffes zu berechnen.

Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung an der Grenze Flüssigkeit—Dampf, braucht man gewöhnlich eine der drei Methoden: **1.** die Tropfenmethode in ihren verschiedenen Modifikationen, 2. die Steighöhenmethode und 3. die Maximalblasendruckmethode.

---

[1]) Thermodynamische Studien (übers. von W. Ostwald) 277 (1892).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 145 (1923).

Vielfache kritische Untersuchungen der Tropfenmethode [1]) haben gezeigt, dass sie zu reinen Flüssigkeiten nur mit den komplizierten Apparaten Morgans u. a. anwendbar ist. Dagegen ist diese Methode für oberflächenaktive Stoffe fast gar nicht anwendbar, da diese Stoffe (wie z. B. Alkohole, Äther, organische Säuren, aromatische Verbindungen u. a.) oft, besonders mit Wasserdampf, sehr flüchtig sind. Dabei wird sich die Oberflächenkonzentration des Tropfens und damit auch begreiflicherweise σ wegen der Verdampfung öfters sehr stark ändern.

Sogar wenn diese Verdampfung das Gewicht des Tropfens nicht mehr ändert, verändert sie die Oberflächenspannung, und darum muss man einen solchen Gleichgewichtszustand der Dampfphase zusichern, welcher streng der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung entspricht. Deshalb ist auch öfters die Steighöhenmethode nicht anwendbar. Sogar im geschlossenen Apparate von Ramsay Schields [2]) gelingt es sehr schwer, einen völligen Gleichgewichtszustand des Dampfes zu erreichen. In unserem Apparate (Fig. 1 a) war der Dampfraum in der breiteren Röhre schon gesättigt, der Kapillarraum aber wird auf Kosten seines Meniskus gesättigt, was mehr oder weniger die Oberflächenkonzentration des Meniskus ändert, während die Diffusion in der Flüssigkeit und in den Dampfraum wegen der Enge des Kapillars äusserst verzögert wird.

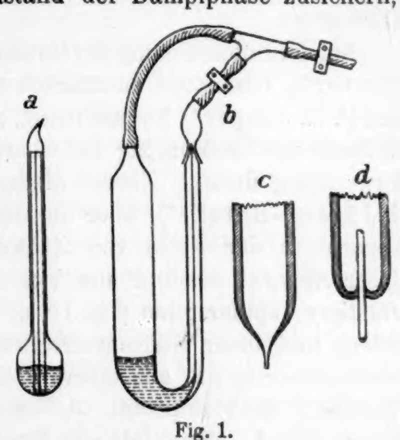


Fig. 1.

Ausserdem wird das Experimentieren mit Kapillarsteighöhen dadurch erschwert, dass in der Lösung einiger Stoffe der Randwinkel sich sehr verschieden und unregelmässig mit der Temperatur ändert, in reinen Flüssigkeiten kann er aber, nach Ramsay und Schields gleich Null betrachtet werden. Z. B. Anilin, höhere Fettsäuren u. a., wenn sie sich in geringsten Mengen aus dem Dampf auf die Glaswand niedersetzen, zerstören sie die Benetzung, welche nur durch vielfaches Durchspülen des Kapillarrohres mit der untersuchten Flüssigkeit und

[1]) Siehe z. B. G. Antonow, „Über die Grenzflächenspannung von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten im Gleichgewichtszustande", Diss. (russ.) St. Petersburg 1914, Guye et Perrot, Arch. Sc. Phys. et nat. Gen. (4) **11**, **255**, **499**, **537** (1901); **15**, 132 (1903) usw.

[2]) Loc. cit. S. 470.

durch Erneuerung der Kapillaroberfläche mit Filtrierpapier, hergestellt werden kann.

Es wurde von uns ein anderes U-förmiges Kapillarimeter konstruiert (siehe Fig. 1b) mit Vorrichtung zum schliessen der beiden Schenkel, ohne sie zu trennen, so dass der Meniskus durch Ansaugen der Flüssigkeit erneuert werden kann. Mit beiden Apparaten kann man für die σ der Wasserlösungen niederer Fettsäuren (bis zur Valeriansäure) richtige Werte erhalten, dagegen erhält man für höhere Säuren (Capron- und Hepthylsäure) von einer gewissen Temperatur an eine scheinbare Zunahme der Oberflächenspannung (siehe Kurve V auf Fig. 2), welche durch Einfluss der Verdampfung aus der Kapillaroberfläche erklärbar ist.

Bei der Untersuchung der Maximalblasendruckmethode von Simon[1])-Cantor[2]), besonders ausführlich von Whatmough[3]), R. Feustel[4]) und F. M. Jaeger[5]) ausgearbeitet, zeigten unsere Messungen, dass diese Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung leichte und genaue Anwendung findet. Zuerst hielten wir uns an die Anordnung von G. Jäger[6])-Batelli[7]), aber die definitiven Messungen wurden mit dem Apparat in der Form von Zickendraht[8])-Feustel[9]) durchgeführt. Unser Apparat bestand aus vier Teilen: 1. einer Röhre mit dünnwandiger Kapillarspitze (Fig. 1c, d) aus welcher die Luftbläschen austreten, und einer Mikrometerschraube, welche in vertikaler Richtung verschiebbar ist; 2. aus einem Probierglas mit der zu untersuchenden Flüssigkeit im Thermostat; 3. aus einem empfindlichen Wassermanometer und 4. einem kleinen Gasometer, um den nötigen Druck zu schaffen; zwischen dem Gasometer und dem Apparate zum Regulieren des Druckes war ein Kapillarrohr mit Hahn eingeschlossen. Die Angaben des Manometers, sowie die Tiefe des in die Flüssigkeit getauchten Kapillarspitzchens (durch die Mikrometerschraube reguliert), wurden mittels eines Kathetometers, welches bis zu 0·002 — 0·001 cm genaue Angaben lieferte, gemessen (dasselbe Kathetometer wurde zur Messung der Kapillarhöhen gebraucht). Die Kapillarspitzchen bilden

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. III, **32**, 5 (1851).
[2]) Wied. Ann. **42**, 422 (1892); Drud. Ann. **7**, 698 (1902).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 129 (1902)
[4]) Ann. d. Physik (4) **16**, 61 (1905).
[5]) Loc. cit., Ausführliche Beschreibung des angew. Apparates.
[6]) Wien. Sitzber. **100** (IIa) 245 (1891).
[7]) A. Batelli e A. Stefanini, Atti d. R. Acc. d. Linc. (5) **16**, 11 (1907).
[8]) Ann. d. Physik (4) **21**, 146 (1906).
[9]) Loc. cit.

einen wichtigen Teil des Apparates[1]); sie wurden aus einer Röhre Jenaer Glases von einem Diameter etwa 0·3 cm gezogen. Das Diameter dieser Spitzen variierte von 0·01 bis 0·025 cm; sein Röhrenrand muss möglichst scharf sein (siehe Fig. 1c, d); schon ein Durchführen solcher Spitze durch die Bunsenflamme machte sie untauglich. Die Messungen wurden folgendermassen ausgeführt: Die Wassersäule im Manometer wurde durch Druckregulierung im Gasometer langsam gehoben und der Maximaldruck p_m, welcher der langsamen Bildung der Bläschen entsprach, wurde gemessen. Dabei erschien es, wie es erwartet war, dass in reinen Flüssigkeiten p_m fast gar nicht von der Geschwindigkeit der Blasenbildung v (ihre Zahl in einer Minute) abhängt.

Dagegen sinkt p_m mit abnehmender Geschwindigkeit in Lösungen aktiver Substanzen, was von zwei Ursachen abhängt, einerseits obgleich der geringe innere Raum des Bläschens schnell vom Dampfe der Lösung gesättigt wird und die Konzentration der Oberflächenschicht sich rasch durch Diffusion herstellt, jedoch kann man sich nur dann fast gänzlich von diesem inneren Ausdampfen befreien, wenn die Bläschen sich sehr langsam bilden; andererseits vermindert sich die Adsorptionsgeschwindigkeit einer aktiven Substanz durch die frisch entstandene Oberfläche, mit Steigen in der homologen Reihe[2]); darum wird das Sorptionsgleichgewicht (dem die statische Spannung σ entspricht) in Lösungen niedriger Säuren (bis zur Valeriansäure) sehr schnell erreicht, dagegen aber in Lösungen höherer Säuren erfordert die Herstellung des Gleichgewichts schon viel mehr Zeit. Darum wurde immer der Grenzdruck

$$p = \lim_{v=0} \bar{p}_m$$

gemessen, wobei es bewiesen wurde, dass solche Grenzen wirklich existieren[3]).

[1]) Endlich wurden auch Platinspitzen gebraucht, welche vom Direktor des Karpov-Chemischen Instituts, Herrn Professor A. Bach in liebenswürdigster Weise zu meiner Verfügung gestellt wurden, wofür ich genanntem Herrn auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

[2]) Mit der Blasendruckmethode kann man die Kinetik der Oberflächenverdichtung eines Stoffes in Lösung untersuchen, indem man die Geschwindigkeit v der Blasenbildung ändert. Vorläufige Messungen sind in dieser Weise schon vorgenommen worden.

[3]) In Hepthylsäurelösungen, besonders bei hohen Temperaturen waren diese Grenzen nur schwer zu erreichen und höhere Fettsäurelösungen können gar nicht gemessen werden.

Bei Messungen nach der Steighöhen- und Maximalblasendruckmethode wurde die Oberflächenspannung nach den Formeln:

$$\sigma = \frac{g \cdot r}{2} \cdot h \cdot (D - d); \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{p_0} \cdot p; \quad (p = \Delta h \cdot D_1 - H \cdot D) \quad (6)$$

berechnet; hier ist σ_0 — die Spannung der Flüssigkeit, die als normal angenommen wird in $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$; für Benzol nach der Steighöhenmethode (absolute Messungen mit einem genau kalibrierten Kapillare) war σ_0 [1]) als $\sigma_{0\,(C_6H_6,\ t=20^\circ)} = 28{\cdot}9$ bestimmt; p und p_0 — sind entsprechende Maximaldrucke der Blasenbildung, Δh — die Manometerdifferenz, H — die Eintauchtiefe der Kapillarspitzen in die zu untersuchende Flüssigkeit, D und D_1 — sind die Dichten der untersuchten und der manometrischen Flüssigkeit, und d — ist die Dichte des Dampfes. Die σ — t-Kurven für eine Carponsäurelösung, die nach zwei erwähnten Methoden erhalten wurden, sind zum Vergleich auf Fig. 2 angegeben.

Alle Reagentien waren von C. A. F. Kahlbaum bezogen und die Fettsäuren wurden mehrmals fraktioniert. Die experimentellen Ergebnisse sind in den hier angegebenen Tabellen zusammengestellt und werden im theoretischen Teile dieser Arbeit besprochen.

Tabelle 1.

a) Oberflächenspannung von Wasserlösungen der Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen. (Siehe Fig. 2.)

C in $\frac{\text{gr.-mol}}{\text{Liter}}$	t°	0·0	10·0	20·0	40·0	60·0	80·0	100·0	
1. Propionsäure (C_2H_5COOH). (Steighöhenmethode, kontrolliert durch Maximalblasendruckmethode.)									
(0 reines Wasser)	$\sigma =$	75·90	74·20	72·70	69·45	66·10	62·82	59·60	$\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
0·100	„	68·25	—	65·50	63·25	—	58·50	—	„
0·238	„	62·50	61·28	60·00	58·19	56·05	54·26	52·51	„
0·952	„	49·22	47·79	46·66	45·00	43·65	42·46	41·51	„
2·000	„	41·00	—	38·75	37·70	—	35·70	—	„
3·806	„	35·00	34·53	34·06	33·10	31·86	30·90	30·05	„
Die Konstanten in der Gleichung von Szyszkowsky (13)	$a =$	7·73		7·16			3·56		
	$b =$	29·00		29·40			31·1		

[1]) Als diese Untersuchungen fast beendet waren, erschien die Arbeit von S. Sugden [Journ. Chem. Soc. London **125**, 27, 32 (1924)], welcher denselben Wert ($\sigma_{0\,(20^\circ)} = 28{\cdot}88$) für Benzol erhalten hat.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C in $\frac{\text{gr.-mol}}{\text{Liter}}$	t^0	0·0	10·0	20·0	40·0	60·0	80·0	100·0	
2. *n*-Buttersäure $CH_3(CH_2)_2COOH$. (Steighöhenmethode, kontrolliert durch Maximalblasendruckmethode.)									
0·007	$\sigma =$	73·65	72·53	71·25	68·40	65·31	62·21	59·00	$\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
0·021	„	70·95	69·51	68·12	65·80	63·45	60·50	57·38	„
0·050	„	65·50	64·30	63·53	62·21	60·42	58·17	55·50	„
0·104	„	62·00	59·85	58·60	56·81	55·22	53·86	52·34	„
0·246	„	52·18	51·09	50·30	48·81	47·48	46·59	46·05	„
0·489	„	45·91	44·00	42·57	40·92	39·98	39·50	39·21	„
1·006	„	35·87	34·81	33·78	32·48	31·41	31·12	31·00	„
11·04	„	28·22	—	26·61	—	23·21	21·45	19·70	„
	$a =$	21·5					6·22		
	$b =$	29·1					40·37		
3. *n*-Valeriansäure $CH_2(CH_2)_3COOH$. (Maximalblasendruckmethode).									
0·0103	$\sigma =$	67·03	—	65·45	63·77	61·94	60·36	59·54 $t = 90·0$	$\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
0·0206	„	60·55	—	59·78	58·20	57·14	56·33	55·99 $t = 90·0$	„
0·0683	„	52·10	—	49·31	48·35	48·11	48·02	48·00	„
0·2049	„	37·55	—	35·20	33·85	33·42	33·37	—	„
	$a =$	147·2					19·72	—	
	$b =$	24·03					40·80	—	
4. *n*-Capronsäure $CH_3(CH_2)_4COOH$ (Hexylsäure). (Maximalblasendruckmethode.)									
0·0010	$\sigma =$	74·00	72·75	71·20	68·39	65·42	62·48	60·90 $t = 90·0$	$\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
0·0050	„	65·83	—	63·69	62·21	60·83	59·61	—	„
0·0100	„	60·05	58·68	57·50	56·00	55·18	55·00	—	„
0·0200	„	53·00	51·10	49·59	47·55	46·50	46·00	—	„
0·0250	„	50·35	48·05	46·33	44·03	43·00	42·78	—	„
0·0300	„	47·96	45·15	43·25	41·14	40·10	40·00	—	„
0·0350	„	45·95	43·00	41·00	38·88	38·10	37·70	—	„
	$a =$	201	—	—	—	—	—	—	
	$b =$	32·9	—	—	—	—	—	—	
6. *n*-Hepthylsäure $CH_3(CH_2)_5COOH$ (Maximalblasendruckmethode).									
0·0010	$\sigma =$	68·20	67·60	67·00	65·45	63·30	61·12	—	$\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
0·0038	„	54·81	54·25	53·84	53·73	53·50	53·00	—	„
0·0119	„	42·5	41·08	40·25	39·50	39·00	38·90	—	„

b) Oberflächenspannung von Wasserlösungen der Tetraalkylammoniumchloride.

Da die σ dieser Lösungen linear mit t abnehmen, sind die experimentell gefundenen Konstanten σ_0 und γ der Gleichung (1):

$$\sigma_c(t) = \sigma_0(c) - \gamma(c) \cdot t$$

in der folgenden Tabelle zusammengestellt; σ_0 und γ sind für verschiedenen Konzentrationen gegeben.

Tetrapropylammoniumchlorid $N(C_3H_7)_4Cl$	c	0 rein. Wasser	0·100	0·300	0·500	1·000	Steighöhenmethode, kontrolliert durch Maximalblasendruckmethode
	σ_0	75·90	72·28	69·50	67·75	65·35	
	γ	0·1638	0·1616	0·1644	0·1663	0·1669	
	$a =$	15·83	Die Konstanten a und b sind von T fast unabhängig.				
	$b =$	8·71					
Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$	c	0·500	1·000				
	σ_0	75·08	74·30				
	γ	0·1685	0·1656				
Tetramethylammoniumchlorid $N(CH_3)_4Cl$	c	0·500	1·000	2·000			
	σ_0	76·32	76·55	77·50			
	γ	0·1603	0·1569	0·1556			

Tabelle 2.

Oberflächenaktivität $\left(G = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}\right)$ einiger Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Fig. 3).

Konzentrationsdifferenzen $c_2 - c_1 = \Delta c$	t^0	0·0	10·0	20·0	40·0	60·0	80·0	
1. Propionsäure.								
0·1—0·0	G in $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}} / \frac{\text{mol.}}{\text{Liter}} =$	stetig abnimmt						
0·2—0·1	"	43	*45*	*45*	39	33	30	Maximum bei $t_m = 15$
0·3—0·2	"	32	31	30	29	28	26	
0·4—0·3	"	25	26	*26*	25	23	22	" " $t_m = 20$
0·5—0·4	"	20	22	23	*25*	23	21	" " $t_m = 40^\circ$
0·6—0·5	"	stetig abnimmt						

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Konzentrations-differenzen $c_2 - c_1 = \Delta c$	t^0	0·0	10·0	20·0	40·0	60·0	80·0	
2. *n*-Buttersäure.								
0·02—0·00	$G =$	stetig abnimmt						
0·04—0·02	"	" "						
0·06—0·04	"	108	123	*125*	—	100	88	Maximum bei $t_m = 20°$
0·08—0·06	"	stetig abnimmt						
0·10—0·08	"	80	85	90	*98*	93	75	" " $t_m = 40°$
0·12—0·10	"	stetig abnimmt						
0·14—0·12	"	" "						
0·16—0·14	"	" "						
0·18—0·16	"	63	*65*	63	60	58	50	" " $t_m = 15°$
0·20—0·18	"	51	*53*	—	—	—	50	" " $t_m = 10°$
3. *n*-Valeriansäure.								
0·01—0·00	$G =$	stetig abnimmt						
0·02—0·01	"	" "						
0·03—0·02	"	275	—	300	*310*	290	240	Maximum bei $t_m = 40°$
0·04—0·03	"	230	—	*255*	240	—	190	" " $t_m = 20°$
0·05—0·04	"	200	—	*220*	210	—	190	" " $t_m = 20°$
4. *n*-Capronsäure.								
0·005—0·000	$G =$	stetig abnimmt						
0·010—0·005	"	1120	1210	*1250*	*1230*	1130	1000	Maximum bei $t_m = 25°$
0·015—0·010	"	790	—	860	910	940	—	" " $t_m \gg 100°$
0·020—0·015	"	620	—	740	790	*800*	*800*	" " $t_m \simeq 80°$
0·025—0·020	"	540	—	650	*700*	*700*	640	" " $t_m = 50°$
0·030—0·025	"	470	—	*590*	*590*	570	550	" " $t_m = 30°$
0·035—0·030	"	400	420	*430*	*420*	410	400	" " $t_m = 30°$
5. *n*-Hepthylsäure.								
0·002—0·001	G in $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}} / \frac{\text{mol.}}{\text{Liter}} =$	6700	—	*7000*	—	4750	3200	Maximum bei $t_m = 15°$
0·003—0·002	"	3750	—	*4000*	—	3600	3000	" " $t_m = 25°$
0·004—0·003	"	stetig abnimmt						
0·005—0·004	"	2150	—	2250	—	—	2350	" " $t_m > 100°$

Tabelle 3.

Koeffizient $\beta = \left(\frac{\Delta \sigma_{n+1}}{\Delta \sigma_n}\right)_{c=0}$ in der Duclaux-Traubeschen Regel, bei verschiedenen Temperaturen.

Stoff	G_0 $t = 0^\circ$ graphisch gefund.	G_0 $t = 80^\circ$ graphisch gefund.	$\beta = \frac{G_{n+1}}{G_n}$ $t = 0^\circ$	$\beta = \frac{G_{n+1}}{G_n}$ $t = 80^\circ$	$a \cdot b$ (für kleine Konz.) $t = 0^\circ$	$a \cdot b$ (für kleine Konz.) $t = 80^\circ$	$\frac{(ab)_{n+1}}{(ab)_n}$ $t = 0^\circ$	$\frac{(ab)_{n+1}}{(ab)_n}$ $t = 80^\circ$
C_2H_5COOH	85	48			234·6	110·8		
			3·41	2·50			3·24	2·27
$n-C_3H_7COOH$	290	120			759·4	251·2		
			3·07	2·50			4·01	3·20
$n-C_4H_9COOH$	890	300			3041	804·6		
			2·70	2·67				
$n-C_5H_{11}COOH$	2400	800			—	—		
			3·17	3·00				
$n-C_6H_{13}COOH$	7600	2400			—	—		
Mittlerer Wert:			3·10	2·67				

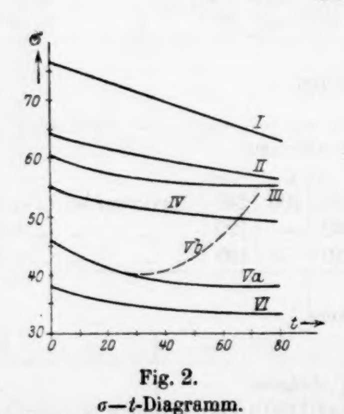
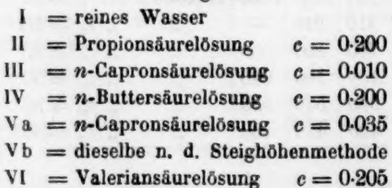


Fig. 2.

σ—t-Diagramm.



I = reines Wasser
II = Propionsäurelösung $c = 0·200$
III = n-Capronsäurelösung $c = 0·010$
IV = n-Buttersäurelösung $c = 0·200$
Va = n-Capronsäurelösung $c = 0·035$
Vb = dieselbe n. d. Steighöhenmethode
VI = Valeriansäurelösung $c = 0·205$

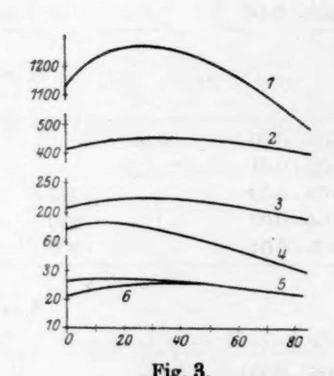


Fig. 3.

$G = \left[-\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right]$ — t-Diagramm.

1 = n-Capronsäurelösung $c = 0·0075$
2 = n-Capronsäurelösung $c = 0·0325$
3 = n-Valeriansäurelösung $c = 0·0450$
4 = n-Buttersäurelösung $c = 0·1700$
5 = Propionsäurelösung $c = 0·3500$
6 = Propionsäurelösung $c = 0·4500$

Theoretischer Teil.

Aus den angegebenen Tabellen und Figuren sehen wir, dass die σ von Lösungen sich mit der Temperatur nach typischen Kurven ändern (siehe Fig. 2). Nur für wenig aktive Stoffe wie z. B. für die Salze der Tetraalkylammoniume, gehen diese Kurven in $\sigma - t$-Grade über, welche

oft fast parallel der σ, t-Graden für Wasser sind, so dass hier die lineare Gleichung (1) genügt.

Führen wir jetzt eine Grösse ein, welche die Fähigkeit der untersuchten Substanz, die Oberflächenspannung des Wassers zu vermindern, ausdrückt. Diese Grösse:

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = G(c, T) \tag{7}$$

bezeichnen wir als „Oberflächenaktivität“ einer Lösung, deren Konzentration c und deren Temperatur (abs.) T ist. Es ist leicht zu ersehen, dass als Mass dieser Aktivität die Grösse $\Delta\sigma_{\Delta c}$ dienen kann (die Verminderung der σ einer Lösung c, welche der Konzentrationszunahme Δc entspricht). In der Kurvenschar $\sigma_c(t)$ ist $\Delta\sigma_{\Delta c}$ die Ordinatendifferenz zweier Nachbarkurven, welche den Werten des Parameters $c = c_1$ und $c = c_1 + \Delta c$ (siehe Fig. 2 und 3) entsprechen. Aus den Tabellen und Figuren ist zu ersehen, dass die Oberflächenaktivität G sich entweder stetig mit steigender Temperatur vermindert (im ganzen untersuchten Intervalle $\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial T} < 0$), oder zuerst bis zu einem Maximum, welches der Temperatur T_m entspricht, steigt und dann stetig abnimmt. Die zwei entsprechenden Nachbarkurven im $\sigma - t$-Diagramm haben dieselbe Neigung (parallele Tangenten) im Punkte, welchem die Abszisse des Maximums T_m entspricht.

Wenden wir wegen theoretischer Interpretation dieser Ergebnisse die bekannte Gleichung von J. W. Gibbs[1]) an, so erhalten wir, für hinreichend verdünnte Lösungen, folgenden Zusammenhang zwischen Oberflächenaktivität der Lösung und der Oberflächenverdichtung des gelösten Stoffes (Γ):

$$G(c, T) = \frac{R' T}{c} \cdot \Gamma(c, T). \tag{8}$$

In betrachteten Fällen sinkt Γ immer mit steigender T, mit steigender c aber nimmt Γ immer zu; $R' = i \cdot R$, da aber in Fettsäurelösungen i — (van't Hoffscher Koeffizient) sich wenig von Eins unterscheidet, kann man R' als eine Konstante betrachten.

Um die Temperaturabhängigkeit von G theoretisch zu untersuchen, muss man in (8) Γ durch eine bekannte T-Funktion ersetzen; dabei kann man annehmen, dass die gelöste Substanz sich zwischen zwei „Phasen“ verteilt: dem ganzen Volumen der Lösung und deren Ober-

---

1) Loc. cit. S. 271 ff. oder Trans. Connect. Acad. III, S. 380 (Equilibrium of heterogeneous Substances) 1876—1878.

flächenschicht. Wie für Fälle einfacher Adsorption, so ist auch für Quellungserscheinungen und für die Verteilung des Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln[1]) soviel es von der Temperatur abhängt, die Formel von B. Iliin[2]):

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-m\sqrt{T}} \qquad (9)$$

sehr gut anwendbar.

Diese Formel gibt eine stetige Abnahme der Adsorption Γ mit der Temperatur; ihre Grenzbedingungen sind $\Gamma = \Gamma_0$ bei $T = 0$ und $\Gamma = 0$ bei $T = \infty$.

Auch in unserem Falle kann man diese Formel anwenden, wonach wir aus (6) die Gleichung erhalten:

$$\left.\begin{array}{l} G_c(T) = a' T e^{-m\sqrt{T}} \approx \Delta\sigma_c(T) \\ \left(a' = \dfrac{R'}{c}\,\Gamma_0\right). \end{array}\right\} \qquad (10)$$

Analysieren wir die entsprechende Kurve, so finden wir, dass sie ein Maximum hat, d. h. nur einen Punkt, in welchem gleichzeitig

$$\frac{\partial G}{\partial T} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} < 0;$$

in diesem Punkte ist

$$T_m = \frac{4}{m^2}.$$

T_m — ist die Temperatur des Aktivitätsmaximums. Das alles entspricht völlig, wie wir gesehen haben, den experimentellen Angaben[3]), wobei das Maximum meist im untersuchten Temperaturintervalle liegt (siehe Tabelle 2, Fig. 3), zuweilen aber auch ausserhalb dieser Grenzen; dann entspricht der experimentelle Teil der $\Delta\sigma_c - t$-Kurve dem abfallenden, seltener dem ansteigenden Ast der theoretischen Kurve. Wenn man anstatt der erwähnten Iliins Formel (9) die Adsorptionsformel von A. Eucken[4]) in ihrer einfachsten Form

$$\Gamma = b \cdot T e^{\frac{n}{T}}$$

[1]) Siehe Serg. Wosnessensky (Einfluss der Temperatur auf die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Phasen) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 46 (1923).

[2]) Loc. cit. S. 151 auch „Die Abhängigkeit der Quellung d. Gewebe von der Temperatur" Pflügers Archiv **197**, 257 (1922).

[3]) Die am wenigsten gekrümmten Kurven der Fig. 3 erfüllten auch quantitativ gut die Gleichung $G = a' T e^{-m\sqrt{T}}$. Die m-Werte findet man leicht aus dem Aktivitätsmaximum: $m = \frac{2}{\sqrt{T_m}}$, wenn z. B. $T_m = 283$ (10° C.), $m = 0{\cdot}1189$, $T_m = 313$ (40° C.) $m = 0{\cdot}1130$.

[4]) Verh. d. d. Physik. Ges. (1914), Nr. 7.

anwendet, so erhält man nicht nur kein Maximum, sondern bei hohen Temperaturen ein Minimum und ein weiteres Steigen der Aktivität mit der Temperatur, was physisch unmöglich ist. Es ist interessant, dass für gewöhnliche Adsorption[1] (z. B. von Gasen durch Kohle) die Anwendung der Formeln von Eucken und Iliin bei mittleren Temperaturen nur wenig abweichende Resultate gibt[2]. Dagegen erhält man für $G(T)$ zwei Kurven, die so verschiedenartig sind, dass es möglich scheint, die Oberflächenaktivitätsbestimmungen als Kriterium zur Wahl von Adsorptionsformeln zu benutzen, wenigstens in den untersuchten Fällen.

Die allgemeine Formel für die Abhängigkeit der σ einer Lösung von der Konzentration und Temperatur, kann man mittels (1) und (8) in folgender Form:

$$\sigma(c, T) = \sigma(0, 0) - \gamma t - R' T \int_0^c \frac{\Gamma(c, T)}{c} dc \tag{11}$$

ausdrücken. Hier ist $\sigma(0, 0)$ die Oberflächenspannung des Lösungsmittels bei $t = 0$, γ ist aus (1) entnommen.

Die Gleichung der Kurve $\sigma = \varphi(c)$ erhält man durch Integrieren der Adsorptionsisotherme. J. Langmuir hat in seiner bekannten Arbeit[3] gezeigt, dass man also aus seiner „asymptotischen" Gleichung:

$$\Gamma(c) = \frac{\Gamma_\infty \cdot c}{c + \alpha}; \tag{12}$$

$$(\text{bei } c = \infty, \ \Gamma(c) = \Gamma_\infty)$$

das „Verdünnungsgesetz" von Szyszkowski[4] (1908).

$$\sigma_T(c) = \sigma_T(0) - b \log(ac + 1); \tag{13}$$

$$b = R' T \Gamma_\infty, \quad a = \frac{1}{\alpha}$$

erhalten kann. Für die Oberflächenaktivität erhalten wir aus (13):

$$G = \frac{b \cdot a}{bc + 1}; \quad G_{c=0} = b \cdot a. \tag{14}$$

Aus dieser letzten Gleichung sieht man, wie man die Konstante (a, b) von Szyszkowski durch die anfängliche Aktivität $G_{c=0}$ ausdrücken kann. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, wächst die Konstante b etwas mit der Temperatur und variiert nur wenig beim

[1] Auch für gewöhnliche Adsorption die Euckens Formel die Grenzbedingungen nicht erfüllt.

[2] B. Iliin, Ber. d. Physik. Inst. d. Mosk. Wiss. Inst. **2**, 40 (1922).

[3] Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2268 (1916); **39**, 1848 (1917).

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 385 (1908).

Übergang von einem Stoffe zum anderen in derselben homologen Reihe; dagegen nimmt die zweite Konstante a rasch mit Temperatur ab.

Die Gleichung von Szyszkowski (13) ist aber nur für niedere Homologen anwendbar. Schon bei n-Capronsäure ergibt sich bei kleinen Konzentrationen in den $\sigma - c$-Kurven ein Inflexionspunkt

$$\frac{\partial G}{\partial c} = 0 \quad \text{bei} \quad G > 0.$$

Mit T-Erhöhung wird dieser Punkt ausgeprägter und verschiebt sich nach grösseren Konzentrationen (wegen der geringen Löslichkeit der hohen Fettsäuren im Wasser, kann man den ganzen Gang der Kurven nicht verfolgen).

Die Konstanten von Szyszkowsky sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wenn wir die Kurvenschar $\sigma_T(c)$ analysieren, so können wir bemerken, dass mit Parameter(T)-Zuwachs jede folgende Kurve sich niedriger legt und weniger gekrümmt wird; dagegen sind einige Kurven, die in der Mitte liegen, mehr gekrümmt als die vorhergehenden und folgenden. Das erklärt die Identität:

$$\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) = \frac{\partial G}{\partial T}. \tag{15}$$

In Punkten, wo G ein Maximum mit Veränderung der Temperatur zeigt $\left(\frac{\partial G}{\partial T} = 0\right)$ hat auch $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ im Diagramm $\sigma - t$ ein Maximum (oder Minimum).

Vergleichen wir die Oberflächenaktivität verschiedener Homologen bei gleichen T, so müssen wir die Grösse W, welche von Langmuir eingeführt wurde, betrachten[1]. Sie stellt die isotherme Arbeit dar, welche man gegen die Adsorptionskräfte zu leisten hat, um 1 Mol. des gelösten Stoffes aus der Oberflächenschicht ins Innere der Lösung zu bringen. Annähernd kann man W (besonders für kleine c) durch die Formel:

$$W(c, T) = RT \log \frac{\Gamma(c, T)}{(\delta) \cdot c} \tag{16}$$

ausdrücken[2].

Hier ist (δ) die Dicke der Oberflächenschicht. Nach J. Langmuir vergrössert sich W in homologen Reihen beim Übergang von einem

[1] Loc. cit. S. 1848.

[2] Siehe z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 91 (1922).

Glied zum anderen (mit jeder CH_2-Gruppe) um eine beständige grosse ΔW (steigt in arithmetischer Reihe), aus (8) und (17) erhält man:

$$G(c, T) = A e^{\frac{W}{RT}}. \quad (17)$$

Für zwei Homologen, die sich durch (CH_2) unterscheiden (n und $n+1$), erhalten wir

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = e^{\frac{\Delta W}{RT}} = \left(\frac{\Delta \sigma_{n+1}}{\Delta \sigma_n}\right)_c = \beta(T); \quad (18)$$

wenn wir annehmen, dass in hoch verdünnten Lösungen

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c} = \frac{\Delta \sigma}{c}. \quad (19)$$

Die Gleichung (19) gibt uns die bekannte empirische Regel von Duclaux[1]-Traube[2], welche darin besteht, dass bei gleicher Temperatur und Konzentration einer verdünnten Lösung die Aktivitäten (oder $\Delta\sigma$) beim Übergang in homologer Reihe sich in geometrischer Reihe vergrössern. Für die Homologen, für die die Gleichung von Szyszkowsky noch anwendbar ist, kann β durch Konstanten a und b ausgedrückt werden:

$$\frac{(a \cdot b)_{n+1}}{(a \cdot b)_n} = \beta. \quad (20)$$

Die von uns ausgeführten Messungen gestatten, die Anwendbarkeit der Traubeschen Regel nicht nur bei gewöhnlichen, sondern auch bei höheren Temperaturen zu untersuchen (fast bis 100° C.).

Die β-Werte bei 0° und 80°, die nach experimentellen $\sigma - c$-Kurven berechnet und in Tabelle 3 zusammengestellt sind, zeigen, dass die Regel von Duclaux-Traube auch bei hohen Temperaturen gültig bleibt, der Koeffizient β jedoch verkleinert sich mit T; für Fettsäuren von C_3 bis C_7 z. B. $\beta_{t=0°} = 3{\cdot}1$, $\beta_{t=80°} = 2{\cdot}7$; das kann man durch einen Ausgleich der individuellen Unterschiede einzelner Homologe mit Annäherung zu kritischen Punkten erklären, so dass dabei die Traubesche Regel gültig bleibt, β aber muss mit Temperatursteigen bestrebt sein bis 1 zu sinken.

Die Resultate, welche wir für Wasserlösungen der Tetraalkylammoniumchloride erhalten haben, zeigen uns (Tabelle 1b), dass auch hier die Oberflächenaktivitäten sich regelmässig in homologer Reihe verändern; $N(C_3H_7)_4Cl$ ist ein verhältnismässig oberflächenaktiver Stoff,

---

[1]) Ann. d. Chim. et de Phys. (4) **21**, 386 (1870); (5) **13**, 76 (1878).

[2]) Lieb. Ann. **265**, 27, (1891).

zu dessen Lösungen die Gleichung von Szyszkowsky (13) gut anwendbar ist. (Die Werte der Konstanten sind $b = 8{\cdot}71$ und $a = 15{\cdot}83$); $N(C_2H_5)_4Cl$ vermindert nur sehr wenig die Spannung des reinen Wassers, $N(CH_3)_4Cl$ aber ist schon inaktiv — dieses Salz erhöht die σ des Wassers etwas stärker als NH_4Cl[1]). Da die Moleküle von NR_4Cl in verdünnten Wasserlösungen fast gänzlich dissoziiert sind (wie beim typischen binären Elektrolyt) erlaubt uns die Oberflächenaktivität der $N(C_3H_7)_4Cl$ zu folgern, dass nicht nur undissoziierte Moleküle, sondern auch Ionen in der Oberflächenschicht adsorbiert werden können.

Jedenfalls stellt $N(C_3H_7)_4Cl$ wie es scheint, das einzige Beispiel eines oberflächenaktiven starken Elektrolyts dar. Es ist interessant, dass $G_c = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ bei NR_4Cl sich nur wenig mit der Temperatur ändert; die Spannung selbst aber (σ) geradlinig mit t (bei allen Konzentrationen) abnimmt (siehe Tabelle 1, b).

Mit Hilfe der erhaltenen σ- und G-Werte kann man auch die Adsorptionswärme berechnen, die der Verdichtung von 1 Mol gelösten Stoffes entspricht. Auf Grund der v. Helmholtzschen thermodynamischen Gleichung, kann man für diese Wärmeeffekte Q schreiben:

$$Q = W - T\frac{\partial W}{\partial T}\,. \tag{21}$$

Hier ist Q die Adsorptionswärme und W wie früher die Langmuirsche Arbeit. Setzt man W aus (17) in (21) ein, so erhält man:

$$Q = RT\left(1 + \frac{T}{\delta}\,\frac{\partial\delta}{\partial T} - \frac{T}{G}\,\frac{\partial G}{\partial T}\right). \tag{22}$$

Annähernd (weil das zweite Glied klein ist)[2]) kann man die Gleichung (22) auch so schreiben:

$$Q = RT\left(1 - \frac{T}{G}\,\frac{\partial G}{\partial T}\right).$$

Diese Formeln wurden von uns zur Berechnung der Adsorptions- (oder Verdichtungs-)wärme verwendet.

---

1) Die Regel von Duclaux-Traube kann man auch hier anwenden; doch unterlassen wir hier die ausführliche Bearbeitung dieser Frage.

2) Für (δ) nach Langmuir (loc. cit.) kann man schreiben: $\delta = \frac{\Gamma_\infty \mu}{D}$ (wo Γ_∞ ist die Adsorptionsgrenze, μ und D das Molekulargewicht und die Dichte des gelösten Stoffes. Daher $\frac{1}{\delta}\,\frac{\partial\delta}{\partial T} = \frac{1}{\Gamma_\infty}\,\frac{\partial\Gamma_\infty}{\partial T}$.

Zusammenfassung.

1. Die Steighöhenmethode ist zur Messung der Oberflächenspannung von aktiven Lösungen, besonders bei hohen Temperaturen oft unanwendbar. Die Bedingungen der Anwendbarkeit der Maximalblasendruckmethode bei flüssigen Gemischen und Lösungen sind von uns ausgearbeitet worden.

2. Die Oberflächenspannung der Wasserlösungen verschiedener Konzentrationen von 5 Fettsäuren (n) von C_3 bis C_7 und der Chloride von drei Tetraalkylammoniumradikalen $N(C_3H_7)_4Cl$, $N(C_2H_5)_4Cl$ und $N(CH_3)_4Cl$ ist bei Temperaturen zwischen 0° und 100° gemessen worden.

3. Aus Tabelle 1 und Fig. 2 ersieht man, dass die erhaltenen $\sigma - t$-Kurven für starkoberflächenaktive Stoffe eine typische Form haben. Nur für wenig aktive oder inaktive Stoffe (z. B. NR_4-Salze) ist die Abhängigkeit $\sigma = f(t)$ eine gradlinige.

4. Der Begriff der „Oberflächenaktivität" einer Lösung $G(c, T)$ — ist eingeführt und die Veränderungen dieser Funktion mit Temperatur und Konzentration sind untersucht (Tabelle 2, Fig. 3). Mittels der allgemeinen Sorptionstheorie ist die Existenz des Maximums $G_c(T)$ erklärt. Oft gibt es einen T-Optimum der Aktivität T_m; bei dieser Temperatur verursacht ein Zusatz des untersuchten Stoffes die grösste Erniedrigung der σ des Lösungsmittels (oder der anfänglichen Lösung). Dieses T-Optimum liegt meistens zwischen 10° bis 40° C.

5. Die Anwendbarkeit der Gleichung (13) von Szyszkowsky bei verschiedenen T und die Veränderung seiner Konstanten von der Temperatur ist untersucht,

6. Die Regel von Duclaux-Traube ist für den ganzen Temperaturintervall (0° bis 100°) gültig gefunden. Sein Koeffizient β — aber vermindert sich mit Steigen der Temperatur.

7. Messungen mit $N(C_3H_7)_4Cl$ zeigten, dass die Oberflächenschichten nicht nur undissoziierte Moleküle, sondern auch Ionen des aufgelösten Stoffes adsorbieren können. Mit Abnahme des Molekulargewichts vermindert sich die Oberflächenaktivität beim Übergang in die homologe Reihe von $N(C_3H_7)_4Cl$ zu $N(C_2H_5)_4Cl$ und $N(CH_3)_4Cl$, indem sie negativ

$$\left(G < 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0\right)$$

bei $N(CH_3)_4Cl$-Lösungen wird.

8. Die Formeln für die Berechnung der Adsorptionswärme (für die Verdichtungserscheinungen) sind gegeben.

Es sei mir zum Schluss erlaubt, dem hochverehrten Herrn Professor B. Iliin für sein stetiges Interesse an meiner Arbeit und für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Manche Instrumente und Chemikalien waren mir freundlichst von den Herren Professoren A. Tschitschibabin, K. Jakowlev, M. Popov, A. Frumkin und Serg. Wosnessensky überlassen worden, wofür ich ihnen an dieser Stelle herzlich danke.

Ganz besonders halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Akademiker Professor Dr. P. Lasareff, Direktor des Physikal. Instituts des Moskauer Wiss. Inst., in dem diese Arbeit ausgeführt worden ist, für sein Interesse an meinen Untersuchungen meinen besten Dank zu sagen.

Moskau, Physik. Institut des Mosk. Wiss. Inst.
Januar 1923 bis Februar 1924.

Über die Dielektrizitätskonstanten (ε-Konstanten) gechlorter Paraffine und Olefine.

Von

P. Walden und O. Werner.

(Eingegangen am 17. 6. 24.)

Im Verlauf einer Arbeit über die Änderungen von ε-Konstanten nichtwässeriger Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration darin gelöster Elektrolyte gelangten wir dazu, eine Resonanzmethode zur Bestimmung von ε-Konstanten auszuarbeiten. Sie ist charakterisiert durch Verwendung eines Röhrensenders, der Wellen von der Grössenordnung **4·5 m** zu erzeugen gestattete. — Da die Einzelheiten der Apparatur an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen, so sei hier nur kurz angegeben, dass die Schaltung des Röhrensenders nach Holborn[1]) vorgenommen wurde. Mit dem Sendekreis war ein Schwingungskreis, bestehend aus Selbstinduktion und variabler Kapazität, gekoppelt. Der Detektor endlich bestand aus einem Vakuumthermoelement in Verbindung mit einem Drehspulengalvanometer.

Mit Hilfe dieser Apparatur wurden nun auch die ε-Konstanten einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe bestimmt, die neuerdings sowohl theoretisch wie auch praktisch ein grösseres Interesse gewonnen haben. Es handelt sich dabei um folgende Kohlenwasserstoffe:

Perchloräthylen . . . . . C_2Cl_4,
Trichloräthylen . . . . . C_2HCl_3,
Dichloräthylen . . . . . . $C_2H_2Cl_2$,
Tetrachloräthan . . . . . $C_2H_2Cl_4$,
Pentachloräthan . . . . . C_2HCl_5.

1) Zeitschr. f. Physik **6**, 328 (1921).

Es sei nur an die Untersuchungen von K. A. Hofmann[1]) und Hantzsch[2]), sowie P. Walden[3]) erinnert, welche diese Kohlenwasserstoffe als Lösungs- und Ionisierungsmittel für Triphenylmethylhalogenide $(R)_3CX$ benutzt haben, Walden hat auch eine Schar von tetraalkylierten Ammoniumsalzen $(R')_4NX$ auf ihr Leitungsvermögen in diesen Kohlenwasserstoffen untersucht. B. M. Margosches und W. Hinner[4]) haben die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette in diesen Medien untersucht und geringere, dabei je nach dem Medium wechselnde, Werte als die der Hüblschen Jodzahl entsprechende gefunden.

Messungen.

Die für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ε erforderlichen Rohprodukte, bzw. technisch gereinigten Kohlenwasserstoffe waren uns von der Firma Dr. Alexander Wacker in München in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt worden, — wir statten auch an diesem Ort der Firma unseren besten Dank ab. — Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur, bei etwa 16°, ausgeführt.

I. Perchloräthylen C_2Cl_4.

Das technische Produkt wurde mit Natriumsulfat gut getrocknet und zweimal destilliert. Der bei der zweiten Destillation innerhalb eines halben Grades übergehende Anteil gelangte zur Messung. Der Siedepunkt lag bei 119°.

In der folgenden Tabelle ist das Beispiel einer Messung gegeben. Die Zahlen bedeuten die Ablesungen auf dem variablen Kondensator im Resonanzkreis. Mit Hilfe bekannter Eichflüssigkeiten wurde eine Eichkurve aufgenommen, aus der die gesuchten ε-Konstanten abgelesen werden konnten. Die Eichkurve verlief völlig linear. Die römischen Zahlen bedeuten die von Drude[5]) als Eichflüssigkeiten vorgeschlagene Benzol-Acetongemische. Es wurden jedesmal vier Kondensatorablesungen gemacht.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 186f (1910).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 2599 (1921).
[3]) Bull. Acad. Sc., Petersburg 1913, 930.
[4]) Zeitschr. f. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**, 97 (1924). Siehe auch Chemische Umschau für Fette, Stuttgart, S. 44 (Löslichkeit von H_2O), und Zeitschr. f. anorg. Chemie **137**, 81 (1924), Löslichkeit von Jod.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 288 (1897).

	Benzol	C_2Cl_4	Äther	I
Dielektrizitätskonst. ε =	2·26		4·35	2·96
Kondensatorablesungen	16·0 15·9 15·9 15·9	16·2 16·1 16·1 16·1	24·0 24·1 24·2 24·0	18·1 18·5 18·5 18·5
Mittel =	15·9	16·1	24·1	18·5

Der hiernach graphisch für C_2Cl_4 ermittelte Wert betrug $\varepsilon = 2·33$. Drei weitere, später aus verschiedenen Destillaten ermittelte Werte seien noch mitgeteilt:

$$\varepsilon = C_2Cl_4 : 2·34, \quad 2·40, \quad 2·40.$$

Das Mittel aus diesen vier Bestimmungen ergibt demnach für C_2Cl_4 die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = \mathbf{2·37}.$$

Wie zu erwarten war, ist der Wert sehr niedrig und fast von gleicher Grösse wie der des Analogons des Perchloräthylens, des Tetrachlorkohlenstoffes CCl_4 mit $\varepsilon = 2·24$.

II. Trichloräthylen C_2HCl_3.

Das Rohprodukt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und mehrfach fraktioniert. Der konstant bei 87° siedende Anteil gelangte zur Messung. In der folgenden Tabelle ist nochmals ein Messresultat nebst den zugehörigen Eichpunkten wiedergegeben, zusammen mit einer Messung des Perchloräthylens.

	Benzol	C_2Cl_4	I	C_2HCl_3	Äther
Dielektrizitätskonst. ε =	2·26		2·96		4·35
Kondensatorablesungen	16·5 16·3 16·9 16·6	17·1 17·1 17·0 17·0	19·7 19·7 19·7 19·7	21·2 21·4 21·1 21·1	25·0 25·0 25·1 25·0
Mittel =	16·6	17·05	19·7	21·2	25·0

Der hiernach graphisch für C_2HCl_3 ermittelte Wert beträgt $\varepsilon = 3·40$. Als Mittel aus den folgenden fünf Werten (aus von einander unabhängigen Bestimmungen)

$$\varepsilon = 3·40, \quad 3·47, \quad 3·40, \quad 3·44, \quad 3·40,$$

erhalten wir für C_2HCl_3 den Wert

$$\varepsilon = 3{\cdot}42.$$

Der allgemeinen Regel folgend, dass Einführung von Wasserstoff die ε-Konstante heraufsetzt, ist die ε-Konstante von Trichloräthylen um etwa eine Einheit höher als die von Perchloräthylen.

IIIa, IIIb. Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$.

Das Dichloräthylen tritt in zwei Stereoisomeren auf:

$$\begin{matrix} H-C-Cl \\ \| \\ H-C-Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H-C-Cl \\ \| \\ Cl-C-H \end{matrix}$$

cis-Form trans-Form

Die cis-Form soll (nach Angaben der Herstellerfirma) bei 48·5°, die trans-Form hingegen bei 60° sieden[1]). Das Handelsprodukt stellte ein Gemenge der beiden Isomeren dar; in Ermangelung eines Birektifikators konnte eine völlige Trennung der beiden Isomeren nicht erzielt werden. Die an der Luft zwischen 53—56° abgetrennte Fraktion zeigte die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = 4{\cdot}5 - 4{\cdot}7.$$

Bei der Destillation unter normalem Druck zeigte es sich aber, dass eine teilweise Zersetzung eintrat; aus diesem Grunde wurde das zuerst mit Pottaschelösung geschüttelte und dann mit fester Pottasche gutgetrocknete Produkt im Vakuum bei 30° abdestilliert und in 4 Fraktionen aufgefangen.

Bei der Messung der ε-Konstanten stellte sich nun das überraschende Resultat heraus, dass die beiden Stereoisomeren zwei völlig voneinander verschiedene ε-Konstanten aufweisen. Übereinstimmende Werte konnten indessen bei mehreren Destillationen auch bei völlig gleicher Behandlung nicht erzielt werden, ein Beweis dafür, dass die Trennung der beiden Isomeren noch nicht vollständig war. Aus der grösseren Anzahl von Messungen, die wir unternommen haben, seien hier nur die extremsten Werte aufgeführt.

---

1) Beilstein bezeichnet umgekehrt die cis-Form als die höher siedende. Diese Siedepunktsunterschiede bei so einfach gebauten Stereoisomeren sind auffallend gross [vgl. auch die Untersuchungen von K. v. Auwers über die physikalischen Konstanten raumisomerer Verbindungen: Ber. d. d. chem. Ges. **57**, 437 (1924); Lieb. Ann. **420**, 89 (1919); Wallach, Lieb. Ann. **437**, 190 (1924)]. Jedoch finden sich ähnlich grosse Unterschiede auch bei cis-trans-Chlorbromäthylen u. ä. (vgl. Chem. Zentralbl. **1923**, I, 891, 892).

Das wie oben behandelte Produkt ergab in der zum zweiten Male im Vakuum destillierten ersten Fraktion, somit in dem der cis-Form zukommenden Anteile den Wert

$$\varepsilon = 3{\cdot}67,$$

und in der höher siedenden Fraktion, also in dem der sogenannten trans-Form zukommenden, zweimal im Vakuum destillierten letzten Anteile den Wert

$$\varepsilon = 7{\cdot}55.$$

Hierbei ist es nicht ausgeschlossen, dass in beiden Produkten noch die jeweils andere Form in geringer Menge enthalten ist, so dass bei den ganz reinen Produkten die Spanne möglicherweise noch grösser wird. Indessen haben die absoluten Werte weniger Bedeutung.

Praktisch wichtig ist vor allem die Grössenordnung; und da muss eben wohl hier zum ersten Male die höchst interessante Tatsache festgestellt werden, dass zwei Stoffe, die sich nur durch cis-trans-Isomerie von einander unterscheiden, zwei um über 100% von einander verschiedene ε-Konstanten aufweisen. Diese Tatsache ist ein neuer Beweis für die stark konstitutive Abhängigkeit der ε-Konstante.

Auf eine theoretische Deutung dieser Erscheinung sei hier verzichtet, da das vorhandene Material zu spärlich ist, als dass es allgemeine Schlüsse zuliesse.

IV. Sym. Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$.

Dieser Stoff siedet bei 145·6°. Er wurde wie das Dichloräthylen behandelt, d. h., er wurde zur Entfernung etwaiger Spuren von abgespaltener HCl mit Pottaschelösung geschüttelt und dann mit fester Pottasche getrocknet. Sodann wurde das Tetrachloräthan bei 60° im Vakuum fraktioniert, und die mittlere Fraktion nochmals bei normalem Druck destilliert. Der konstant bei 145·6° übergehende Anteil gelangte nach nochmaliger eintägiger Trocknung mit Pottasche zur Messung: es ergab sich für $C_2H_2Cl_4$

$$\varepsilon = 8{\cdot}15.$$

V. Pentachloräthan C_2HCl_5.

Das Rohprodukt wurde getrocknet und destilliert wie oben. Der bei der zweimaligen Fraktionierung zwischen 157·5 und 158·5° übergehende Anteil wurde gemessen. Als Mittel aus mehreren Werten ergibt sich für C_2HCl_5

$$\varepsilon = 3{\cdot}76.$$

Entsprechend dem gegenüber $C_2H_2Cl_4$ geringeren Gehalt an Wasserstoff, hat auch die ε-Konstante abgenommen. Sie bewegt sich etwa in gleicher Höhe wie die des ebenfalls nur ein H-Atom führenden Trichloräthylens.

Zum Schluss seien die erhaltenen Werte nochmals zusammengestellt:

Substanz		Siedepunkt bei 760 mm in Grad	Dielektrizitätskonstante ε
Perchloräthylen C_2Cl_4		119	2·37
Trichloräthylen C_2HCl_3 . . .		87	3·42
Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$	cis (?)	(48·5)	3·67
	trans (?)	(60)	7·55
symm. Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$		145·6	8·15
Pentachloräthan C_2HCl_5 . . .		158	3·76

Diese ε-Werte sind in mehrfacher Hinsicht beachtenswert. Seinerzeit hatte K. A. Hofmann (a. a. O.) für die Perchlorate des Triphenylkarbinols, Tri-p-anisylkarbinols, Dibenzalacetons und Triphenylkarbinols folgende Intensitätsabstufungen der Färbungen bzw. Grössenabstufungen der Isomerisation in dem Elektrolytzustand gefunden.

Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$ (am intensivsten gefärbt, bestleitend) > Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$ > Chloroform > Dichloräthylen > Pentachloräthan > Trichloräthylen > Perchloräthylen > Tetrachlorkohlenstoff (die beiden letztgenannten geben farblose Lösungen). Dazu tabellieren wir die zugehörigen Dielektrizitätskonstanten ε:

$$C_2H_4Cl_2 > C_2H_2Cl_4 > CHCl_3 > C_2H_2Cl_2 \text{ (Gemisch Siedepunkt } 55^{\circ})$$
$$\varepsilon = 10{\cdot}5(-9{\cdot}3) > 8{\cdot}15 > 4{\cdot}95 > \text{ca. } 4{\cdot}7$$

$$> C_2HCl_5 > C_2HCl_3 > C_2Cl_4 > CCl_4$$
$$\varepsilon = \quad > 3{\cdot}76 > 3{\cdot}42 > 2{\cdot}37 > 2{\cdot}2.$$

Beide Eigenschaften — Färbungsabstufung und Leitfähigkeit einerseits, Dielektrizitätskonstanten ε andererseits — zeigen einen vollkommenen Parallelismus. Man darf sie daher ursächlich verknüpfen und sagen, dass auch für das Auftreten der Färbung (Farbe der Ionen?) und die Ionenbildung bei den Triarylhalogeniden $(R)_3CX$ in diesen „Isolatoren“ die Dielektrizitätskonstante des Mediums massgebend ist.

Ein weiteres Beispiel des Einflusses der Dielektrizitätskonstante können wir auch für das Lösungsvermögen in diesen „Isolatoren“

feststellen. Bei 25° werden von Mercurichlorid[1] $HgCl_2$ gelöst (in je 1 g des Solvens):

in	$C_2H_4Cl_2$ >	$C_2H_2Cl_4$ >	$CHCl_3$ >	$C_2H_2Cl_2$ >	C_2HCl_5 >	C_2HCl_3 >	C_2Cl_4 >	CCl_4
m g $HgCl_2$	1·216 >	0·146(?) >	0·120 >	0·110 >	0·039 >	0·036 >	0·012 >	unwägbar
$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{m}}$ =	10·0	(15·5)	9·8	9·8	11·0	10·4	10·4	—

Die letzte Reihe illustriert eine quantitative Beziehung zwischen Löslichkeit m und Dielektrizitätskonstante ε, die der eine[2]) von uns für gute Elektrolyte in guten Ionisatoren früher aufgestellt hatte. Wir sehen, dass auch der Halbelektrolyt $HgCl_2$ in den schlechten Ionisatoren (Kohlenwasserstoffen) befriedigend dieser Beziehung sich einfügt.

Zusammenfassung.

1. Es wird auf eine später näher zu besprechende Resonanzmethode zur Messung von ε-Konstanten hingewiesen. Sie ist charakterisiert durch Verwendung eines sehr hochfrequenten Röhrensenders in der Holbornschen Schaltung. Die Wellenlänge beträgt etwa 4·5 m.

2. Die praktische Brauchbarkeit der Methode wird erprobt durch Messung der ε-Konstanten der chlorierten Kohlenwasserstoffe: Perchloräthylen, Trichloräthylen, Dichloräthylen (cis-trans), Tetrachloräthan, Pentachloräthan.

3. Es wird hierbei ein auffallender Unterschied in den ε-Konstanten der beiden Stereoisomeren des Dichloräthylens festgestellt.

4. Es wird ein Parallelismus zwischen Ionisationstendenz (Bildung farbiger Ionen) und eine Proportionalität zwischen der Löslichkeit und der Dielektrizitätskonstante ε in diesen sogenannten Isolatoren nachgewiesen.

Die Zusammenstellung der Apparatur und Durchführung der Arbeit wurde durch die Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft ermöglicht. Der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie, Telefunken in Berlin, insbesondere Herrn Dr. Meissner, sind wir für Überlassung der Elektronenröhren zu grossem Dank verpflichtet.

---

[1]) K. A. Hofmann, Kirmreuther u. Thal, Ber. d. chem. Ges. **43**, 188 (1910).

[2]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 683 (1906); **61**, 633 (1908) u. ff., s. auch Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig, J. A. Barth, 1924, S. 430 ff.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.
Juni 1924.

Bücherschau.

Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten von D. Vorländer. 90 Seiten. 8°. Mit 30 Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1924. 12 M.

Es ist in hohem Masse erfreulich, dass D. Vorländer seine reichen Erfahrungen über jene merkwürdigen Stoffe, die zuerst von O. Lehmann als „flüssige Kristalle" gedeutet wurden, in dem vorliegenden, vortrefflich ausgestatteten kleinen Werke in übersichtlicher Zusammenfassung für den grossen Kreis Interessierter dargelegt hat.

Das Thema wird von ihm in fünf Abschnitten behandelt; sie betreffen zunächst die Beziehungen zwischen den Eigenschaften „flüssiger Kristalle" und deren molekularer Zusammensetzung, weiterhin die Untersuchung polymorpher und „kristallin-flüssiger" Substanzen sowie die Mikrobestimmung von Schmelz- und Übergangspunkten. Daran schliessen sich ein Verzeichnis einschlägiger Stoffe und die Schilderung ihrer Erscheinungsformen. Auf die Weise stellt das Buch entsprechend seinem Untertitel auch eine sehr erwünschte kurze Anleitung zur Synthese und Untersuchung polymorpher und „kristallin-flüssiger" Substanzen vor. Den Erörterungen sind 61 prächtige mikrophotographische Abbildungen beigegeben, durch welche die textliche Darstellungskunst, mit der Vorländer die Fülle der Erscheinungen meistert, sehr gut unterstützt wird.

Der Verfasser steckt die Begriffsgrenzen des Reiches der Kristalle weit über das übliche Mass hinaus. Vorländer rechnet nämlich zu den Kristallen im Prinzip alle festen, flüssigen und gasigen Stoffe, die auf Grund innerer chemischer Energie Ordnung angenommen haben.

Für gewöhnlich setzt man, wie bekannt, bei einem Kristall Eigenschaften voraus, die auf einer ganz besonderen Anordnung seiner Teilchen, nämlich auf der dreidimensional periodischen beliebig weit fortführbaren Folge seiner Baugruppen beruhen. Ein solches Raumgittergefüge bringt unter anderen eine Beschränkung des Baurhythmus auf die Zahlen 1, 2, 3, 4 und 6 mit sich. Vorländer lässt in der Hinsicht für Kristalle auch eine „polygonale" Wiederholung um eine Wirtelachse zu.

Mit dem Referenten werden aber wohl manche aus einem oder anderem Grunde Bedenken tragen, der Vorländerschen Kristalldefinition zu folgen. Zunächst erscheint es mir beim jetzigen Verhältnis von Physik und Chemie nicht möglich, einen sicheren Unterschied zwischen physikalischem und chemischem energetischen Zusammenhalt zu machen. Auch ist darauf hinzuweisen, dass stets auch äussere Umstände auf die Art der Ordnung zu untersuchender Stoffe Einfluss haben, und mithin praktisch innere Energie nie für sich allein wirkt. Somit dürfte es nicht gelingen, an einem Beispiel zu beweisen, dass es seine Ordnung „auf Grund innerer chemischer Energie" angenommen hat. Insbesondere erscheint mir aber die Ausweitung des Begriffes Kristall durch die Zulassung eines jeden Stoffes, der in obigem Sinne Vorländers in sich irgendwie geordnet ist, derartig umfassend, dass dann am Ende alle Moleküle, etwa das molekulare

Stoffteilchen des Benzols zufolge der ordnungsmässigen Gruppierung seiner *C*- und *H*-Atome, oder auch das winzige Quantum eines freien Atoms als regelmässige Elektronenvereinigung für kleine Kristalle erklärt werden könnten.

Mir erscheint es besser, bei einer allgemeinen physikalisch-chemischen Systematik der Stoffe die in Rede stehenden Substanzen als anisotrope Flüssigkeiten oder, beim etwaigen Bedürfnis nach einem Hinweis auf ihre bis zur Parallelisierung einer Baurichtung der Moleküle gesteigerte Struktur, eventuell als Hygrotaxite oder dergleichen zu bezeichnen. Alle an ihnen gemachten Beobachtungen lassen sich auf Grund dieser Vorstellung erklären, auch die des Modifikationswechsels, bei dem man mit der bei organischen Flüssigkeiten üblichen Annahme einer mehr oder minder weitgehenden baulichen Änderung des Moleküls auskommt.

Das grosse Interesse an den Vorländerschen Untersuchungen und an seinen Erörterungen bleibt natürlich voll bestehen, auch wenn man ihm in der erwähnten Nomenklatur nicht folgt; es liegt vor allem in dem Nachweis, dass sich hier ein in der Tat besonders deutlicher Einfluss der Konstitution auf das Auftreten bestimmter physikalischer Eigenschaften geltend macht, die langgestreckte Molekelform ist mit der optischen Flüssigkeitsanisotropie eng verknüpft. Abweichungen von diesem Feinbau mindern den in Rede stehenden physikalischen Effekt. In Verfolg dieses leptographischen Leitmotives lassen sich organische anisotrope Flüssigkeiten herstellen „so viel man haben will". In dem Sinne kann man mit Vorländer weiterhin in Ansehung der fehlenden optischen Anisotropie anorganischer Flüssigkeiten schliessen, dass deren Moleküle von der Langform abweichen. Sehr wesentlich ist auch der Vorländersche Nachweis, dass typische anisotrope Flüssigkeiten nicht Gemenge, sondern reine Substanzen vorstellen, bedeutsam aber andererseits, dass eine weitgehende Mischbarkeit mit sehr verschiedenen Stoffen bei ihnen besteht.

Auf den Inhalt des schönen Vorländerschen Buches im Einzelnen einzugehen, ist hier nicht Gelegenheit. Sein Studium sei allerbestens empfohlen.

Friedrich Rinne.

Das Naturbild der neuen Physik von Arthur Haas. Zweite wesentlich vermehrte und verbesserte Auflage. 157 Seiten. Mit 17 Figuren im Text und auf 2 Tafeln. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co., Leipzig und Berlin 1924. Preis 5 M.

Die 1920 erschienene Schrift von A. Haas ist in der zweiten Auflage nicht nur entsprechend der fortgeschrittenen Entwicklung ergänzt, sondern auch durch 3 Kapitel vermehrt: „Die Theorie der Grundstoffe" (Ordnungszahl, Kernphysik, Isotopie), „Die Physik der Sterne" (Dopplereffekt, Eddingtonsche Theorie), „Das Weltall". Inhalt und Sprache sind ausgezeichnet, der Leser wird über den Stand einiger physikalischer Forschungsgebiete gut orientiert. Jedoch scheint die Methode, die der Verfasser einschlägt, dem Referenten nicht immer die didaktisch wünschenswerte zu sein: man muss gerade das „allgemein interessierte" Publikum dazu erziehen, die Methode, wie die Erkenntnisse und Fortschritte errungen werden, zu lernen, in das Wesen der Forschung einzudringen, und darf nicht nur das Volk mit offenem Munde staunend die „Wunder" der Wissenschaft betrachten lassen. *Walther Gerlach, Frankfurt a. M.*

Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie von B. Neumann, unter Mitwirkung hervorragender Fachleute. Zweite neubearbeitete und erweiterte Auflage mit 454 Abbildungen und 7 Tafeln. Hirzel, Leipzig 1923.

Auf 1015 Seiten wird in diesem Buch die chemische Technologie sowohl für Studierende als auch für gebildete Laien entwickelt. Davon entfällt über die Hälfte auf B. Neumann (Breslau). Die übrigen Mitarbeiter sind: W. Bertelmann (Ammoniak und Cyanverbindungen), R. Schaller (Glas), R. Biedermann (Explosivstoffe), R. Kissling (Leim, Gelatine, Erdöl), A. Eisenstein und F. Goldschmidt (Fette, Öle), G. Hübener (Kautschuk), S. Pollak (Rübenzucker), E. Parow (Stärke, Dextrin, Gährung, Wein, Spiritus), E. Heuser (Cellulose), B. Possanner von Ehrenthal (Papier), A. Binz (Textilstoffe, Farbstoffe, Färberei). Diese Namen bürgen für einen guten sachlichen Inhalt. An Einzelheiten sei hier gleich erwähnt: die Verbindung Chlor-Brom existiert nicht; die Absorption des SO_3 beim Kontaktverfahren erscheint dem Referenten ungenügend behandelt. Viele Einzelheiten — besonders historische Begebenheiten und Statistik — könnten wohl verschwinden und dafür Grundsätzliches zur Sprache kommen. Ein Beispiel: Seite 757 sind 16 Beschleuniger der Kautschukvulkanisation aufgeführt, „der" Beschleuniger aber fehlt. Was Apparatives betrifft, so wird absichtlich nur der jetzige Stand berücksichtigt. Ganz abgesehen davon, dass dieser „jetzige" Stand wohl schon vielfach wieder überholt sein wird, muss eine solche Darstellung als weniger instruktiv bezeichnet werden, als wenn die Entwicklung — sei es auch nur in den wesentlichsten Zügen — mitgegeben wird. Man fragt sich doch häufig, warum wird eigentlich ein Apparat so gebaut und nicht anders? Im einen Falle mögen es Materialfragen, im andern Ausbeutefragen sein, aber das muss gesagt werden. Ebenso bedenklich erscheint dem Referenten die grundsätzliche Rücksichtnahme auf den gebildeten Laien, einschliesslich ungenügend vorbereiteter Chemiker. Denn es wirkt geradezu lähmend, wenn immer wieder Dinge entwickelt werden, die in einer theoretischen Chemie viel allgemeiner hergeleitet werden und unter entsprechendem Hinweis diskussionslos übernommen werden könnten. Auch in den Kolloidindustrien vermisst man die Zugrundelegung eines der Lehrbücher. Dann würde dieser Teil auch viel einheitlicher erscheinen, als es so der Fall ist. Trotzdem also so dem Charakter des Buches als Lehrbuch für diejenigen Fragen, die mit dem Übergang vom kleinen Laboratoriumsversuch zu dem im grossen Umfange verknüpft sind, nicht voll entsprochen wird, stellt es doch einen grossen Fortschritt gegenüber den anderen Bearbeitungen desselben Gegenstandes dar und kann nur empfohlen worden.

Die Literaturangaben sind vielfach zu modernisieren; die Ausstattung des Buches ist gut. *M. Kröger.*

Grundzüge der Kolloidlehre von Professor Dr. H. Freundlich. 137 Seiten mit 27 Figuren im Text und 4 Figuren auf Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1924. Preis M. 6.—.

Des Verfassers grosses Werk „Kapillarchemie" hat bei seinem Erscheinen für die Kolloidlehre ungefähr dieselbe grundlegende Rolle gespielt, wie dereinst Wilh. Ostwalds grosses „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" für die physikalische Chemie. In beiden Fällen wurde aus einem ungeordneten Reichtum von Kenntnissen das exakte Fundament einer neuen Wissenschaft geschaffen, die nunmehr fruchtbar sich weiter in Forschung und Lehre entwickelte und auch benachbarten Wissenschaften und der Industrie nutzbar wurde. Solche rein wissenschaftlichen Werke sind aber nicht für jedermann leicht

lesbar. Die weitere Verbreitung von Kenntnissen in der auch für Mediziner und Techniker so wichtigen „Kolloidlehre" musste daher kleineren Schriften überlassen werden, welche nicht mit dem mathematischen Rüstzeug und der Ausführlichkeit jener grösseren wissenschaftlichen Werke arbeiten. Aber so zahlreich auch solche kleinere Schriften erschienen sind, keine von ihnen hat bisher diese Aufgabe genügend exakt erfüllt. Oft entstand sogar durch sie nur ein unerfreuliches Halbwissen gerade auf dem Gebiet der Kolloidlehre. Um so freudiger dürfen wir es begrüssen, dass ein Meister dieser Wissenschaft wie Freundlich sich dazu entschlossen hat, eine elementare und zugleich exakte Einführung in die Kolloidchemie in Form der soeben erschienenen „Grundzüge der Kolloidlehre" zu schreiben. Es weht aus dieser Schrift dieselbe Luft, wie einst aus Wilh. Ostwalds „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie", durch welche auch erst einem weiteren Kreise mit anmutiger Jugendfrische die Errungenschaften neuer Wissenschaft ohne mathemisches Rüstzeug und ohne grossen Materialballast leicht zugänglich gemacht wurden. Der Name des Verfassers verbürgt, dass in Freundlichs „Grundzügen" der jetzige Stand der Kolloidlehre in der Tat wissenschaftlich exakt und dazu in leichtflüssiger und angenehmer Form dargestellt ist. Das Buch enthält auch mancherlei praktische Beispiele aus Technik und Biologie. Die „Grundzüge" haben ungefähr dieselbe Einteilung wie die „Kapillarchemie", besprechen also im ersten Abschnitt „Grundlagen der Kapillarchemie" zunächst die physikalisch-chemischen Prinzipien der Kolloidchemie, d. h. die kapillarchemischen Eigenschaften der Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen, Oberflächenspannung, Adsorption, Adsorptionskatalyse, kapillarelektrische Erscheinungen, Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit, den amorph-festen Zustand und die Brownsche Molekularbewegung. Alsdann werden die kolloiddispersen Systeme selbst behandelt, die Sole, ihre Herstellung und Eigenschaften, das Tyndallphänomen und Ultramikroskop, Grösse, Formart und Gestalt der Kolloidteilchen, die Eigenschaften hydrophober und hydrophiler Sole, die Wechselwirkung verschiedener Sole aufeinander und die Peptisation. Es folgt ein Abschnitt über die Gele, ihre Eigenschaften, ihre Quellung und Entquellung, die Adsorption durch Gele und die damit zusammenhängenden Vorgänge beim Färben und Gerben, ferner über Diffusion in Gallerten usw. Ein letzter Abschnitt handelt über Nebel, Rauche, Schäume und ähnliche kolloiddisperse Gebilde.

Auf S. 90 fehlt bei der Herstellung der Goldchloridchlorwasserstofflösung die Angabe der Wassermenge. Im allgemeinen würde der Berichterstatter aus historischen und pädagogischen Gründen wünschen, dass mit der Angabe von Autorennamen nicht gar so sparsam verfahren worden wäre. So vermisst man die Namen van Bemmelen bei den Forschungen über Kieselsäuregele, Perrin bei der Brownschen Molekularbewegung, Bechhold bei der Ultrafiltration, Biltz beim osmotischen Drucke kolloider Lösungen, von Weimarn bei der Solbildung, Mc Bain bei den Seifenlösungen, Bodenstein und Stock sowie Blackadder bei der Adsorptionskatalyse. Neben den schönen Arbeiten von Warburg hätten wohl auch die „Anorganischen Fermente" des Berichterstatters eine Erwähnung verdient, dessen obige Habilitationsschrift vor 23 Jahren bereits mit dem Hinweis auf die ungeheure Wichtigkeit der Oberflächenentwicklung bei biologisch-chemischen Vorgängen schloss. Auch hat wohl der Berichterstatter zuerst auf den Zusammenhang zwischen Membranpotential und anomaler Osmose (Internationaler Kongress für angew. Chemie 1904) hingewiesen. Den Namen Freundlich sucht man vergeblich im Text und Register der „Grundzüge". Gerade für die Einführung in ein Gebiet ist es doch dem Leser sehr nützlich und anregend, wenn ihm wenigstens durch Angabe von Autorennamen und Jahreszahlen die Möglichkeit geboten wird, sich

weiter in die Originalliteratur zu vertiefen. Es wird daher in einer hoffentlich bald nötig werden Neuauflage des vortrefflichen Buches, dem weiteste Verbreitung zu wünschen ist, ein Anhang mit den wichtigsten Literaturangaben willkommen sein. Dieselben sind übrigens in der bekannten grösseren „Kapillarchemie" des Verfassers zu finden, zu der wohl jeder Leser, gut vorbereitet und angeregt durch die „Grundzüge der Kolloidlehre", gern in zweiter Stufe greifen wird. *Bredig.*

Grundbegriffe der physikalischen Chemie von K. Arndt. Vierte Auflage. Duodezformat. 79 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1924. Preis 2 M.

Das Bändchen enthält in gedrängter Kürze eine erstaunliche Fülle von Material; auch die modernen Theorien des Atombaues und die mit ihnen im Zusammenhang stehenden physikalischen Erscheinungen (Radioaktivität, Linienspektren, thermische Elektronenemission, Röntgenstrahlen) finden Berücksichtigung. Sogar der Relativitätstheorie ist ein kleines, sechs Sätze enthaltendes Kapitel gewidmet. Es muss allerdings bezweifelt werden, ob durch diese Art der Darstellung der eigentliche (durch den Titel zum Ausdruck gebrachte Zweck) des Büchleins erreicht wird, nämlich den Leser mit den eigentlichen Grundbegriffen der physikalischen Chemie einigermassen vertraut zu machen. Da es einfacher sein wird, die Überschrift als den Inhalt zu ändern, wäre es vielleicht richtig, in Zukunft etwa den Titel: „Kleines Repertorium der physikalischen Chemie" zu wählen.

Leider ist das Buch nicht ganz frei von sachlichen Irrtümern; beispielsweise ist die Angabe unrichtig, Nernst sei im Jahre 1900 durch den Befund, dass bei den tiefsten Temperaturen die Molwärmen fester Körper sehr klein werden, zur Aufstellung seines Wärmetheorems veranlasst worden. (In Wahrheit wurde das Theorem im Jahre 1906 aufgestellt; die ersten exakten Messungen spezifischer Wärmen bei sehr tiefen Temperaturen wurden aber erst im Jahre 1910 im Nernstschen Institut ausgeführt.) *Eucken.*

Konduktometrische Titrationen von Dr. J. M. Kolthoff. 94 Seiten mit 26 Abbildungen. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1923. Preis 2.75 M.

Da die Leitfähigkeitstitration oft vorteilhaft Verwendung finden kann, so ist dieses kleine Heft gewiss für viele Analytiker von Nutzen. Der Verfasser, welcher fleissig an der Ausbildung und Anwendung der Methode mitgearbeitet hat, entwickelt zunächst die Theorie des Verfahrens, und zwar, nachdem er einleitend bemerkt hat, dass die Dissoziationstheorie von Arrhenius „nach den gegenwärtigen Auffassungen ihre allgemeine Gültigkeit verloren" habe, trotzdem auf Grund eben dieser Theorie. Sodann folgt die Beschreibung der üblichen experimentellen Anordnung, und endlich die Anwendung auf eine erhebliche Anzahl spezieller Verfahren und konkreter Fälle. Dieser Teil dürfte der wertvollste der ganzen Schrift sein, da er die Arbeit des Literaturstudiums weitgehend vermindert. *C. D.*

Der Gebrauch von Farbenindikatoren von Dr. J. M. Kolthoff. Zweite verbesserte Auflage. 220 Seiten mit 21 Abbildungen und einer Tafel. Julius Springer, Berlin 1923. Preis 20 M.

Die erste Auflage dieses Buches ist hier angezeigt worden. Die neue weist eine Reihe von Verbesserungen und nützlichen Erweiterungen auf, welche jedoch eine ausführliche Besprechung nicht nötig machen. *C. D.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.